

Сорбция висмута(III) и его хлоридных комплексов с 2-аминопиримидиновым катионом на гидроксиапатите разной текстуры

А. В. Северин,^a Я. А. Березин,^a М. А. Орлова,^{a,б*} Т. П. Трофимова,^a
А. Ю. Лупатов,^б А. В. Егоров,^a В. М. Плешаков^a

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.

E-mail: orlova.radiochem@mail.ru

^бРоссийский национальный исследовательский медицинский университет им. Н. И. Пирогова,
Российская Федерация, 117997 Москва, ул. Островитянова, 1

^бНаучно-исследовательский институт биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича,
Российская Федерация, 119435 Москва, ул. Погодинская, 10, стр. 8

Выявление особенностей взаимодействия висмута(III) с гидроксиапатитом (ГАП) разной морфологии при его сорбционном и сокристаллизационном способе связывания показало, что полученные изотермы сорбции практически совпадают друг с другом вне зависимости от типа используемого ГАП и не могут быть описаны в рамках моделей Ленгмюра или Фрейндлиха. При сорбционном введении висмут способен образовывать собственную фазу фосфата висмута за счет химической или топохимической реакции с ГАП. При сокристаллизационном связывании ионов висмута происходит морфологическая модификация ГАП. Комплексы висмута с аминопиримидином в нейтральных и слабокислых растворах легко гидролизуются с образованием осадка, и связывания с ГАП не происходит.

Ключевые слова: висмут(III), комплексы с 2-аминопиримидином, гидроксиапатит, сорбция.

Развитие противоопухолевой терапии привело к активным исследованиям соединений переходных металлов, включая возможности моделирования¹, что значительно улучшило понимание их свойств. Оказалось, что комплексы металлов могут функционировать как пролекарства, это позволяет создавать конструкции препаратов различного действия. Кроме того, на примере цисплатина и солей висмута показано², что возможно синергическое действие препаратов переходных металлов. Висмут, кроме потенциального использования его соединений в химиотерапии, представляет особый интерес, так как имеет важные для лучевой терапии радионуклиды — α -эмиттеры: ^{212}Bi и ^{213}Bi .^{3,4}

Висмут способен образовывать координационно разнообразные структуры (его координационное число варьируется от трех до десяти) и склонен к гидролизу и образованию гидроксокомплексов, аналогичных лантаноидным^{5,6}. Установлено, что надмолекулярные взаимодействия — водородные связи между хлоровисмутат(III)-анионом и органическим катионом — играют важную роль в стабилизации анионов $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ в соединениях ионных пар: $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]_3[\text{BiCl}_6]$ (1), $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2][\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2][\text{BiCl}_6]$ (2) и $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ (3).⁷

При этом соединения 1 и 2 кристаллизуются в триклинной сингонии ($P1$), а соединение 3 — в моноклинной ($P2_1/c$), что характерно для комплексов этого металла в степени окисления +3. Водородные связи в этом случае являются мощным стимулом об-

разования сетевых связей и стабилизации ионной структуры^{8,9}. В случае 2-аминопиримидиний-катиона (AP) получены¹⁰ два комплекса с соотношением компонентов $\text{Bi} : \text{AP}$, равным 1 : 2 (2 : 4 — биядерный комплекс, пространственная группа $P1$, $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3)_4[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ (4)) и 1 : 3 (пространственная группа $P2_1$, $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3)_3[\text{BiCl}_6]$ (5)). Оказалось, что в определенных условиях наблюдается переход комплекса 4 в 5, т.е. насыщение органическим катионом с изменением структуры и сингонии. Катион AP является основой для синтеза многих противоопухолевых препаратов (в частности, антилейкемических), поэтому его комплексы с переходными металлами и их сорбция на возможных носителях, например на гидроксиапатите (ГАП, общая формула $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), важны для дальнейшего использования комплексных препаратов в медицине. Ранее предполагалось¹¹, что висмут, встраиваясь в структуру ГАП, способен замещать кальций в положении Ca2. Оказалось, что даже при введении ионов висмута одновременно с ионами стронция висмут способен конкурентно замещать Ca2, в то время как стронций занимает сайт Ca1.¹² Отметим, что кремний-, магний-, стронций- и цинкзамещенный ГАП обладает свойством благоприятствовать быстрой минерализации костей¹³. Отличительной особенностью иона висмута(III) по сравнению с другими ионами металлов (Mg^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} , In^{3+}) является более высокая способность взаимодействовать с остеобластами¹⁴, что в сочетании с ГАП, вероятно, может усиливать химиотерапевти-

ческие возможности воздействия на метастазы в костях. Установлено¹⁵, что различные концентрации Bi в составе наночастиц Bi-M-ГАП (М-ГАП — минерал-замещенный гидроксипатит) ингибируют (дозозависимо) функцию раковых остеобластов, одновременно стимулируя функцию здоровых клеток.

Кроме сокристаллизационного способа создания композитов ГАП-Bi, возможен и адсорбционный метод связывания катионов висмута и наночастиц ГАП. В литературе имеются данные¹⁶, согласно которым кинетика сорбции висмута на ГАП из кислых растворов хорошо описывается моделью псевдоторгового порядка, а изотерма сорбции — моделью, аналогичной модели Ленгмюра с максимальной сорбцией на уровне $3 \cdot 10^3$ мг Bi · (г ГАП)⁻¹.

Цель настоящей работы — выявление особенностей взаимодействия висмута(III) с ГАП разной морфологии при его сорбционном и сокристаллизационном способе связывания. Изучена способность ГАП к сокристаллизационному связыванию комплексов висмута с АР. Особое внимание уделено возможности образования висмутом собственной фазы в этом процессе.

Экспериментальная часть

Морфологические типы гидроксипатита. Для процесса сорбционного связывания были выбраны несколько морфологических типов ГАП: гидроксипатит, синтезированный по описанной ранее методике¹⁷ в виде порошка (ГАП-0); ГАП_Т, полученный аналогично, но подвергнутый тепловой обработке¹⁸, и ГАП_Е (Е — энзим), формирующийся в процессе щелочного гидролиза глицерофосфата кальция с помощью щелочной фосфатазы¹⁹.

Синтез ГАП-0 подробно описан нами в работах^{20,21}. Этот гидроксипатит имел средние размеры частиц 125 ± 20 мкм и был получен из водной суспензии наночастиц путем ее высушивания при температуре 80 °С до постоянной массы, перетирания и отбора фракции частиц необходимого размера. Удельную поверхность определяли методом тепловой десорбции азота на приборе «Micrometrics ASAP 2010M» (США) с обработкой результатов по модели Браннауэра—Эммета—Тейлора (БЭТ) (анализ проводили при $T = 77$ К и относительном давлении паров $P/P_0 = 0.2$). Она оказалась равной 70 ± 10 м² · г⁻¹.

ГАП_Т получали тепловой обработкой ГАП-0 в печи МИМП (Россия) при температуре 1200 °С в течение 3 ч. Его удельная поверхность составила 40 ± 5 м² · г⁻¹.

ГАП_Е, полученный в соответствии с опубликованной ранее методикой¹⁹, представляет собой полые твердые частицы гидроксипатита сферической формы со средним диаметром 2.7 мкм и удельной поверхностью 180 м² · г⁻¹.

Сокристаллизационное введение ионов висмута в реакционную массу для синтеза ГАП проводили по методике, описанной ранее²², используя водный раствор нитрата висмута, который готовили растворением при перемешивании навески $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде с добавлением минимального объема HNO_3 (0.1 моль · л⁻¹). Количество вводимой соли выбирали таким образом, чтобы масса висмута составляла 5% от массы ГАП. Синтезированы три образца суспензий: ГАП-Bi₁ (содержание твердой фазы $X_s = 4.05$ мас.%), ГАП-Bi₂ ($X_s = 3.95$ мас.%) и ГАП-Bi₃ ($X_s = 3.73$ мас.%). Аликвоты экспериментальных суспензий отбирали для последующего морфологического анализа.

Образцы маточных растворов после синтеза отделяли от твердой фазы центрифугированием. В растворе спектрофотометрически определяли остаточное содержание ионов висмута и кальция (и АР в случае использования комплексов). Твердую фазу высушивали до постоянной массы при температуре 80 °С для последующего исследования ее фазового состава.

Химический анализ растворов на содержание ионов висмута и кальция проводили спектрофотометрически на приборе «Shimadzu UV-1280» (Япония, шаг измерений 1 нм). Содержание Bi³⁺ определяли с использованием раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA)²³, который образует комплекс $[\text{Bi}(\text{EDTA})]^-$ с длиной волны поглощения 265 нм. Предварительно было показано, что комплекс, образуемый ионами кальция, не мешает определению висмута. Концентрацию кальция в экспериментах находили с помощью аналитического набора Кальций-КФК («Агат», Россия) при $\lambda = 575$ нм по методике, рекомендованной производителем. Концентрацию лиганда 2-аминопиримидина определяли спектрофотометрически, используя калибровку по длинам волн поглощения комплекса 224 и 291 нм.

Фазовый состав исследуемых образцов контролировали с помощью автоматизированного рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3», сфокусированного по Брэггу—Бретано, с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке, управляемым с помощью компьютерной программы EXPRESS. Измерения проводили на Co-K α -детекторе, длина волны излучения 0.179021 нм, режим пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10$ —80° с шагом 0.1—0.05°. Время экспозиции на одну точку составляло 3—5 с.

Морфологию образцов анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп «JEM-1011B», Япония, разрешение 0.3 нм). Часть образцов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) на микроскопе «Jeol JEM-2100 F» (Япония) с возможностью рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (EDX).

Кинетика сорбции висмута на ГАП-0, ГАП_Т и ГАП_Е. В шести пластиковых пробирках объемом 10 мл смешивали 5 мл 0.1 М раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 5 мл дистиллированной воды и 50 мг порошка ГАП-0. Пробирки перемешивали с помощью программируемого ротатора «Multi Bio RS-24» (Латвия). Продолжительность перемешивания варьировали от 1 до 120 мин. По прошествии необходимого периода времени суспензию центрифугировали 5 мин (центрифуга MLW T.51.1, 3000g, ГДР). В аликвоте маточного раствора определяли содержание висмута и кальция, как описано выше, а также лигандов (комплексов). Аналогично проводили эксперименты на образцах ГАП_Т и ГАП_Е.

Дополнительно выполнен эксперимент по установлению зависимости pH суспензии ГАП от продолжительности сорбции на нем ионов Bi³⁺. Для этого к растворам висмута определенной концентрации добавляли суспензию ГАП-0. Полученную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки («MLW-RH3», ГДР) и регистрировали изменение значений pH смеси в течение всего эксперимента (pH-метр «ELIT 3305», Англия). В первом случае (с минимальной концентрацией висмута) смешали 40 мл дистиллированной воды, 50 мл раствора Bi с концентрацией 39.5 мг · мл⁻¹ и 10 мл суспензии ГАП-0. Концентрация Bi при этом равна 20 мг · мл⁻¹. Во втором случае (с максимальной концентрацией висмута) смешали 90 мл раствора Bi с концентрацией 118.5 мг · мл⁻¹ и 10 мл суспензии ГАП-0. Концентрация Bi при этом равна 106.6 мг · мл⁻¹.

Изотерму сорбции получали, используя следующие концентрации раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 20, 30, 40, 60, 80, 100 и 120 мг · мл⁻¹. В семь пластиковых пробирок объемом 10 мл

вносили по 50 мг порошка ГАП (ГАП-0, ГАП_Т или ГАП_Е), добавляли 10 мл раствора нитрата висмута(III) выбранных концентраций и перемешивали 30 мин (время определено на основе данных кинетики сорбции). Фазы разделяли центрифугированием, отбирали аликваты жидкой фракции и определяли в них содержание висмута по методике, описанной выше.

Обсуждение полученных результатов

Как видно из рисунка 1, сорбция висмута на всех представленных типах ГАП протекает быстро, а различия соответствуют изменению величин удельной поверхности образцов ГАП. Полученные изотермы сорбции (рис. 2) практически совпадают друг с другом вне зависимости от типа используемого ГАП и не могут быть описаны в рамках моделей Ленгмюра или Фрейндлиха. Это связано, скорее всего, с образованием в процессе сорбции собственной фазы висмута. С учетом полученных данных можно предположить, что некоторый «скачок» при определенной концентрации висмута связан именно с образованием такой фазы, появление которой вызывает дополнительную сорбцию висмута на ней. Особенно это заметно для образца ГАП_Е, вероятно, из-за его большей удельной поверхности.

При сокристаллизационном связывании ГАП с ионами висмута полученные дифрактограммы

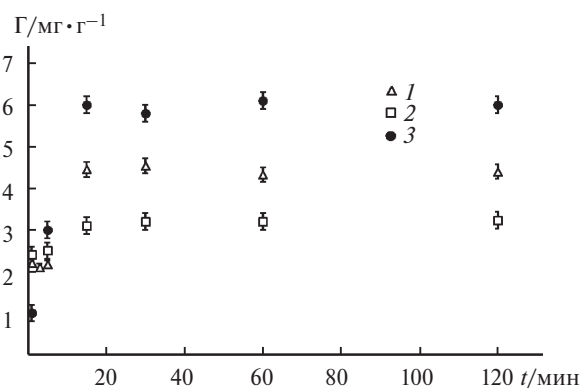


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов висмута(III) на частицах ГАП-0 (1), ГАП_Т (2) и ГАП_Е (3). Удельная поверхность образцов составляет 70, 40 и 180 м² · г⁻¹ соответственно.

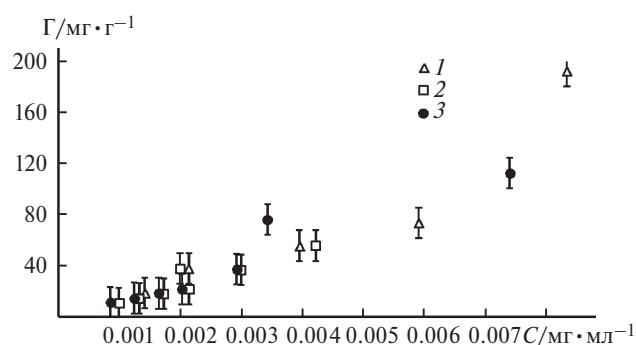


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов висмута(III) на частицах ГАП-0 (1), ГАП_Т (2) и ГАП_Е (3).

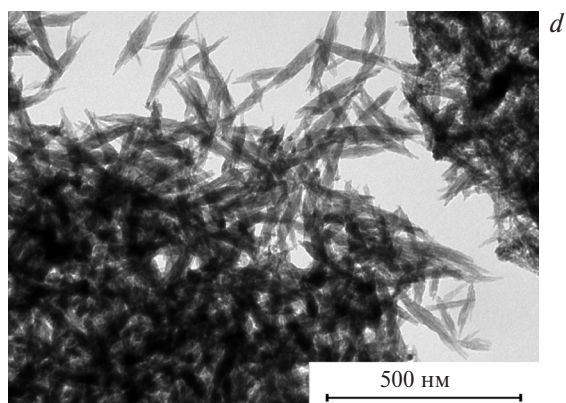
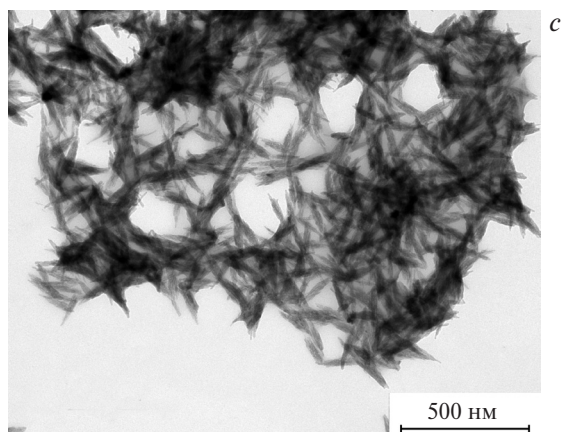
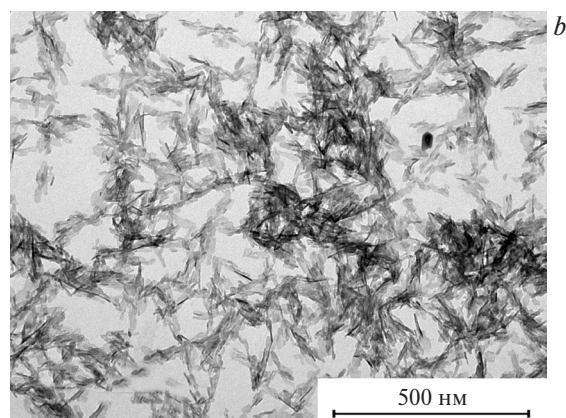
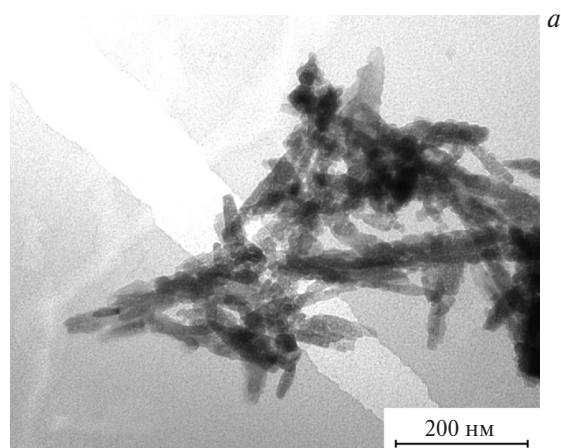


Рис. 3. Данные ПЭМ для образцов ГАП-0 (a), ГАП-Bi₁ (b), ГАП-Bi₂ (c) и ГАП-Bi₃ (d).

не указывают на образование собственной фазы висмута, так же как и данные ПЭМ (рис. 3). Однако микроскопия выявляет некоторое различие в размерах кристаллов, которое свидетельствует о морфологических изменениях, связанных с появлением аморфизованных частиц. На этот же факт указывает уменьшение интенсивности и уширение основных пиков на дифрактограммах экспериментальных образцов.

Изменение размеров, связанное в том числе с аморфизацией, показано на рисунке 4, где приведены функции распределения частиц по длине и ширине. Видно, что ионы висмута оказывают наибольшее влияние на морфологию частиц ГАП в случае введения их в начало синтеза (ГАП-Bi₁). Наблюдается образование частиц с размерами, существенно меньшими, чем у чистого ГАП. В случае образцов ГАП-Bi₂ и ГАП-Bi₃ увеличивается длина нанокристаллов и уменьшается их ширина. Средние размеры экспериментально полученных кристаллов приведены в таблице 1. Частиц висмута, образующих собственную фазу, не регистрируют ни РФА, ни метод ЭМВР. Данные локального рентгено-дисперсионного анализа свидетельствуют, что висмута на поверхности частиц ГАП практически нет. Однако некоторые частицы, которые могут претендовать на роль собственной фазы висмута, присутствуют на микрофотографиях ПЭМ (рис. 5). Результаты химического анализа маточного раствора суспензий ГАП-Bi₁, ГАП-Bi₂ и ГАП-Bi₃ показали, что остаточная концентрация

Таблица 1. Средние размеры (длина и ширина) нанокристаллов ГАП-Bi, полученных сокристаллизационным способом

Образец	Средняя длина	Средняя ширина
	нм	
ГАП-0	103±10	35±3
ГАП-Bi ₁	26.6±3.0	6.4±0.7
ГАП-Bi ₂	131±10	29±3
ГАП-Bi ₃	127±10	27±3

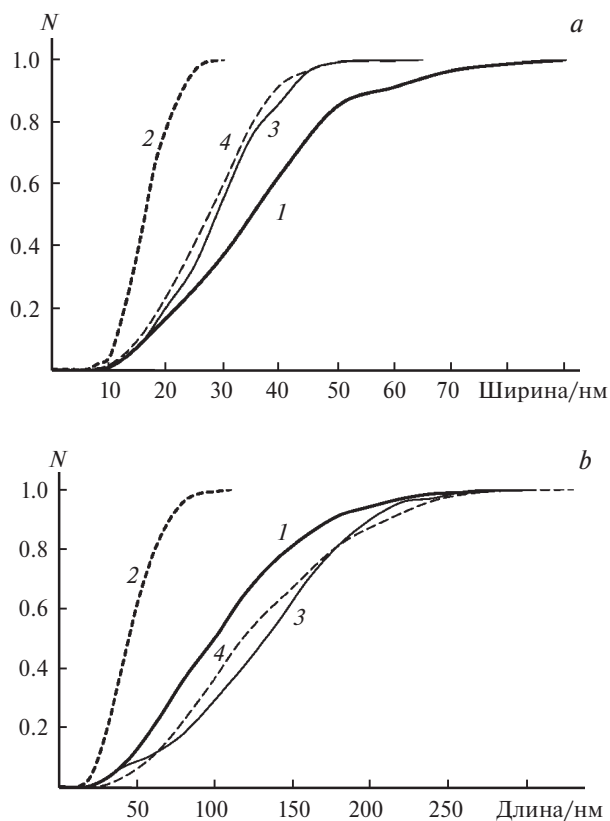


Рис. 4. Функция распределения нанокристаллов ГАП-Bi в сравнении с ГАП-0 по ширине (a) и длине (b): ГАП-0 (1), ГАП-Bi₁ (2), ГАП-Bi₂ (3) и ГАП-Bi₃ (4).

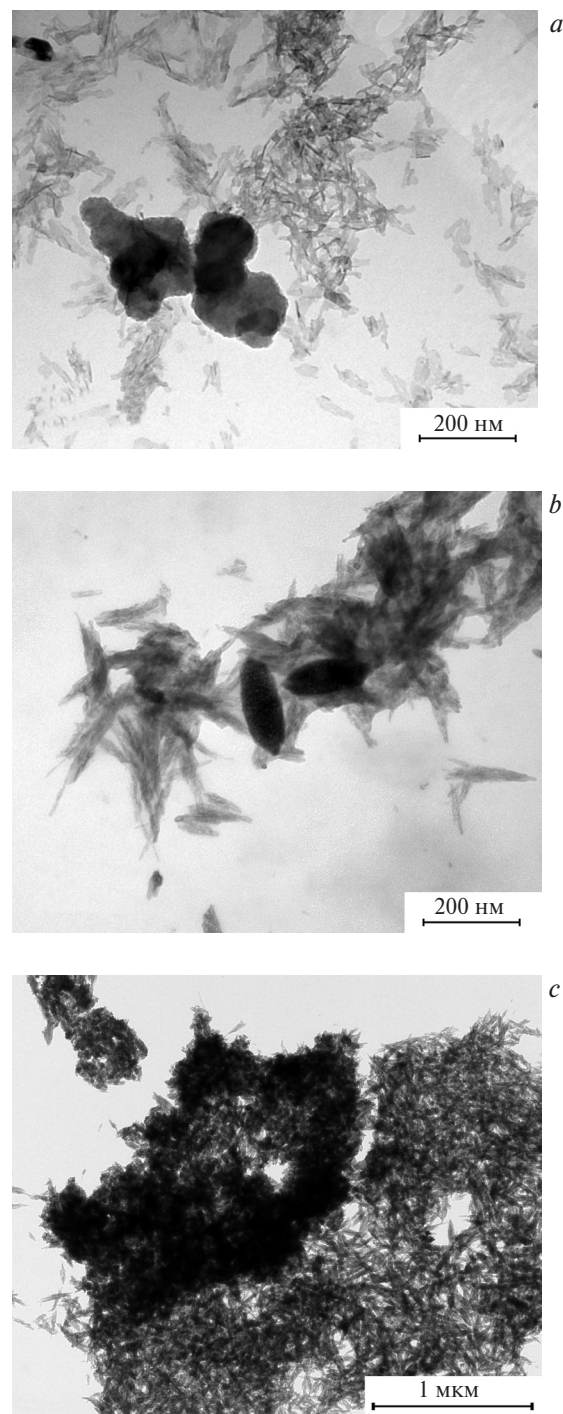


Рис. 5. Полученные методом ПЭМ микрофотографии частиц посторонней фазы в образцах ГАП-Bi₁ (a), ГАП-Bi₂ (b) и ГАП-Bi₃ (c).

в них Ca^{2+} составляет соответственно $(6.86 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$, $(4.49 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$ и $(4.19 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$, а остаточная концентрация ионов Bi^{3+} — $(2.91 \pm 0.19) \cdot 10^{-5}$, $(1.85 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$ и $(1.75 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Из приведенных данных следует, что состав твердой фазы отвечает брутто-формуле $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, однако это не соответствует реальному фазовому составу.

Эксперимент по установлению зависимости pH суспензии ГАП от продолжительности сорбции на нем ионов Bi^{3+} показал, что при минимальной концентрации висмута 20 мг $\cdot \text{мл}^{-1}$ величина pH составляла 0.2, не меняясь в течение 1.5 ч. При максимальной концентрации висмута 106.6 мг $\cdot \text{мл}^{-1}$ величина pH составляла 0.4 в пределах этого времени. Указанный факт позволяет утверждать, что при таком низком pH ГАП долго существовать не может и будет или растворяться, или переходить в более кислые формы фосфатов кальция. Поэтому, несмотря на данные работы¹⁶,

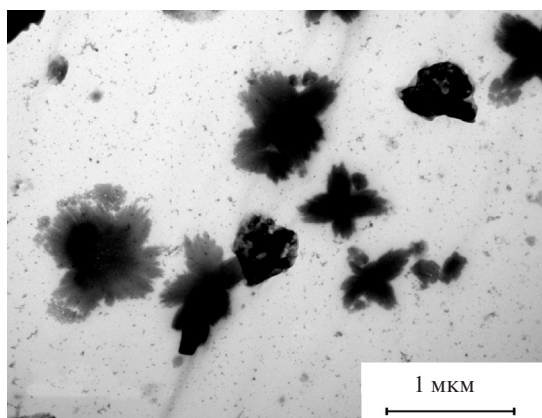


Рис. 6. Полученные методом ПЭМ микрофотографии частиц фазы фосфата висмута, образовавшихся после адсорбции максимального (106.6 мг $\cdot \text{мл}^{-1}$) количества висмута на ГАП-0.

в которой подобный процесс при несколько более высоких величинах pH ($\sim 1-2$) описали как сорбцию, мы полагаем, что происходит химическая (через раствор) или топохимическая (на поверхности наночастиц ГАП) реакция образования фосфата висмута с очень низкой растворимостью (произведение растворимости $\sim 10^{-20}$) в виде собственной твердой фазы. Это подтверждают результаты исследования методом ПЭМ образцов суспензии после сорбционных экспериментов, которые четко демонстрируют образование посторонней фазы фосфата висмута (рис. 6). Данные РФА рассматриваемых образцов (рис. 7) однозначно подтвердили высказанное предположение, при этом линии самого ГАП практически не наблюдаются (или они маскируются интенсивными линиями фосфата висмута).

Попытка ввести в сокристаллизационное или сорбционное взаимодействие висмут в виде комплексов с 2-аминопиримидиновым катионом не удалась, так как эти комплексы оказались недостаточно устойчивыми в слабых и нейтральных водных и физиологических растворах. Они быстро подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых гидроксокомплексов или гидроксида висмута.

Таким образом, вводить висмут в ГАП прямым сорбционным и сокристаллизационным способом при относительно высоких концентрациях последнего нецелесообразно. Для совместного использования ионов висмута или его комплексов и ГАП требуются альтернативные подходы, среди которых весьма перспективным представляется использование альбумина в качестве спейсера, способного удерживать систему ГАП-Bi-AP как единое целое.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-03-00432 и № 19-08-00055) с исполь-

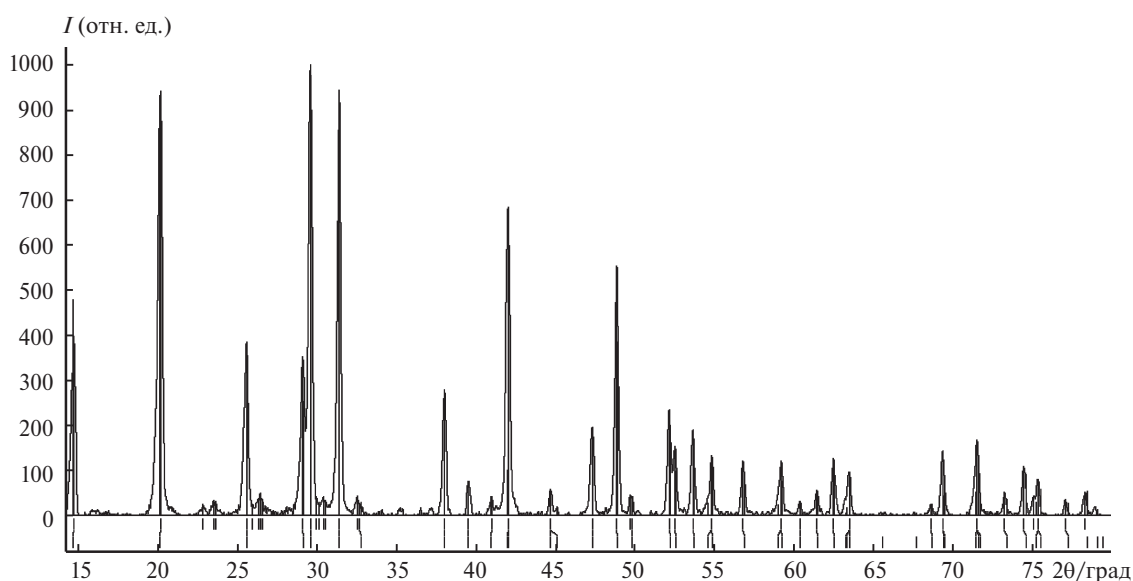


Рис. 7. Дифрактограмма образцов твердой фазы, полученной после сорбции висмута на ГАП-0. В качестве сравнения штрихами представлены эталонные рефлексы для фосфата висмута.

зованием оборудования Научно-исследовательского и образовательного центра коллективного пользования «Нанохимия и наноматериалы».

Список литературы

1. V. A. Semenov, Yu. Yu. Rusakov, D. O. Samultsev, L. B. Krivdin, *Mendeleev Commun.*, 2019, **29**, 315.
2. Y. Kondo, M. Satoh, N. Imura, M. Akimoto, *Anticancer Res.*, 1992, **12**, 2303.
3. T. L. Rosenblat, M. R. McDevitt, D. A. Mulford, N. Pandit Taskar, C. R. Divqi, K. S. Panageas, M. L. Htaney, S. Morgenstem, A. Sgouros, S. M. Larson, D. A. Scheinberg, J. G. Jurcic, *Clin. Cancer Res.*, 2010, **16**, 5303.
4. Б. И. Егорова, О. А. Федорова, С. Н. Калмыков, *Успехи химии*, 2019, **88**, 901 [B. I. Egorova, O. A. Fedorova, S. N. Kalmykov, *Russ. Chem. Rev.*, 2019, **88**, 901].
5. P. J. Sadler, H. Li, H. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185**—**186**, 689.
6. W. Frank, G. J. Reiss, J. Schneider, *Angew. Chem.*, 1995, **34**, 2416.
7. A. S. Rao, U. Baruah, S. K. Das, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **372**, 206.
8. S. A. Adonin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **312**, 1.
9. V. Yu. Kotov, A. B. Ilyukhin, P. A. Buikin, K. E. Yarov, *Mendeleev Commun.*, 2019, **29**, 537.
10. T. P. Trofimova, M. A. Orlova, V. A. Tafenkov, A. N. Proshin, I. S. Glazkova, D. A. Pankratov, *Mendeleev Commun.*, 2019, **30**, 2335.
11. S. Markovic, L. Veselinovic, M. J. Lukic, L. Karanovic, I. Bracko, N. Ignjatovic, D. Uskokovic, *Biomed. Mater.*, 2011, **6**, 045005.
12. M. K. Ahmed, S. F. Mansour, M. S. Mostafa, R. Darwesh, S. I. El-dek, *J. Mater. Sci.*, 2019, **54**, 1977.
13. J. H. Shepherd, D. V. Shepherd, S. M. Best, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2012, **23**, 2335.
14. T. J. Webster, E. A. Massa-Schlueter, J. L. Smith, E. B. Slamovich, *Biomaterials*, 2004, **25**, 2111.
15. D. Govindaraj, C. Govindasamy, M. Rajan, *Mater. Sci. Engineer. C*, 2017, **79**, 875—885.
16. S. Zamani, E. Salahi, I. Mobasherpour, *Res. Chem. Intermed.*, 2014, **40**, 1753.
17. И. В. Мелихов, В. Ф. Комаров, А. В. Северин, В. Е. Божевольнов, В. Н. Рудин, *Докл. АН*, 2000, **373**, 355 [*Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2000].
18. Е. И. Суворова, В. В. Klechkovskaya, V. F. Komarov, A. V. Severin, V. N. Rudin, *Crystallogr. Rep.*, 2006, **51**, 881.
19. М. А. Орлова, А. Л. Николаев, Т. П. Трофимова, А. П. Орлов, А. В. Северин, С. Н. Калмыков, *Вестн. РГМУ*, 2018, № 6, 94 [*Bull. RSMU (Engl. Transl.)*, 2018, No. 6, 86].
20. А. В. Северин, М. А. Орлова, Е. С. Шаламова, Т. П. Трофимова, И. А. Иванов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017, 9 [A. V. Severin, M. A. Orlova, E. S. Shalamova, T. P. Trofimova, I. A. Ivanov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2017, **66**, 9].
21. М. А. Орлова, А. Л. Николаев, Т. П. Трофимова, А. В. Северин, А. В. Гопин, Н. С. Золотова, В. К. Долгова, А. П. Орлов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2019, 1102 [M. A. Orlova, A. L. Nikolaev, T. P. Trofimova, A. V. Severin, A. V. Gopin, N. S. Zolotova, V. K. Dolgova, A. P. Orlov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2019, **68**, 1102].
22. А. В. Северин, Д. А. Панкратов, *Журн. неорганической химии*, 2016, **61**, 279 [*Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 2016, **61**].
23. В. Б. Алесковский, *Физико-химические методы анализа*, Рипол Классик, Москва, 2013, 116.

Поступила в редакцию 28 ноября 2019;
после доработки — 28 января 2020;
принята к публикации 4 февраля 2020