

Влияние структуры тетрадентатных фосфонатов на константы устойчивости их комплексов с f-элементами (La, Nd, Eu, Lu и Th)

© Ц.Б. Сумянова, А.А. Кирсанова, Н.Е. Борисова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

e-mail: ts.sumyanova90@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2024 г.

В окончательной редакции 20.01.2025 г.

Принята к публикации 07.04.2025 г.

Исследовано влияние центрального иона металла на константы устойчивости комплексов тория, лантана, неодима, европия и лютеция с фосфонатными лигандами на основе 2, 2'-бипиридина и 1, 10'-фенантролина. Растворы в ацетонитриле исследованы с помощью спектрофотометрического титрования при постоянной температуре $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Для исследуемых фосфонатных лигандов и их комплексов получены спектры поглощения. Соотношения металла и лиганда в образующихся комплексах определены с использованием спектрофотометрических кривых титрования и методов изомольных серий. Методом факторного анализа определено количество независимых поглощающих компонентов в химической системе. Константы устойчивости комплексов лантаноидов и тория с фосфонатными лигандами рассчитаны с помощью программы НурСрес2014. Построены кривые зависимости констант устойчивости комплексов от ионного радиуса металлов.

Ключевые слова: константа устойчивости комплексов, f-элементы, лантаноиды, торий.

DOI: 10.61011/OS.2025.05.60780.21-25

1. Введение

Соединения тория и лантаноидов широко используются в качестве тугоплавких материалов [1], оптических и электрохимических датчиков [2,3]. Большое внимание уделяется разработке флуоресцентных зондов для обнаружения и количественного определения их содержания в полевых условиях [2,4,5]. Обнаружение ионов тория (Th^{4+}) среди ионов лантаноидов становится непростой задачей из-за близости их ионных радиусов. В исследовании [6] был разработан высокочувствительный флуоресцентный зонд, предназначенный для обнаружения ионов тория (IV) в реальных образцах воды и показавший превосходную селективность и чувствительность по отношению к ионам тория (Th^{4+}) по сравнению с другими конкурирующими ионами металлов. Также в работе [6] сообщалось об успешном применении разработанного сенсорного зонда для распознавания ионов тория в клетках кишечной палочки.

С ростом населения мира и экспоненциальным ростом промышленности растет спрос на энергию для индустрии и высокопроизводительных вычислений. В настоящее время у ископаемых видов топлива, таких как природный газ, нефть и уголь, отсутствуют аналоги, которые могли бы удовлетворить текущий спрос на энергию приемлемой себестоимости. Одним из вариантов выхода из глобального энергетического кризиса является ядерная энергетика. Если функционирующие ядерные реакторы будут полностью заменены на реакторы на быстрых нейтронах, тогда ядерную энергетику можно рассматривать как устойчивый источник чистой

энергии. Основными достоинствами ядерной энергетики являются высокая энергоёмкость и низкий уровень выбросов парниковых газов. Согласно проведенным исследованиям [7–9], за последние двадцать лет примерно от 11 до 20% мировых потребностей в энергии удовлетворены благодаря ядерной энергии. Согласно расчётам Международного агентства по атомной энергии, ядерный реактор мощностью в 1000 MW ежегодно будет производить около 30 тонн высокоактивных твёрдых отходов (ВАО). В то же время угольная электростанция аналогичной мощности ежегодно производит 300 000 тонн золы [10]. Количество ВАО, производимых АЭС, значительно меньше количества отходов других методов производства электроэнергии. К недостаткам можно отнести возможность радиоактивного загрязнения и проблема хранения радиоактивных отходов. Таким образом, надлежащее обращение с ВАО и отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и их безопасный вывод из эксплуатации относятся к основным проблемам производства электроэнергии на АЭС. В разных странах, которые применяют стратегию открытого топливного цикла, наибольшую долю ядерных отходов высокого уровня составляют отходы ОЯТ. Отработавшее ядерное топливо можно рассматривать либо как отходы, которые в итоге будут упакованы и утилизированы, либо как перерабатываемое сырьё для извлечения урана и плутония с последующей подготовкой высокоактивных отходов, содержащих в основном продукты деления и активации (минорные актиниды). В некоторых странах вместо переработки ОЯТ выбирают иммобилизацию жидких отходов, где происходит операция перевода отходов в твёрдую форму

посредством их остекловывания и глубокое геологическое захоронение, что приведет к увеличению объема ОЯТ по мере роста использования ядерной энергии. Переработка ядерных отходов является наиболее эффективным методом решения этой проблемы, поскольку сокращает время захоронения отходов в 100 раз и уменьшает объем хранилищ в 4–6 раз [10].

Ториевому топливу уделяется все больше внимания из-за продолжающегося потребления урановых ресурсов, поскольку ^{232}Th может преобразовываться в ^{233}U , поглощая медленные нейтроны [7,11]. Монацит и ксенотим являются рудами редкоземельных элементов и тория. Реакторы с ториевым топливом должны включать в свою конструкцию соответствующую технологию переработки. Процесс переработки отработанного топлива из реакторов на ториевом топливе разработан на основе технологии PUREX (plutonium-uranium recovery by extraction, водно-экстракционная или экстракционно-сорбционная технология на основе трибутилфосфата (TBP)). Процесс переработки отработанного ториевого топлива THOREX (thorium-uranium extraction) включает совместное извлечение урана-233 и тория. Процесс основан на экстракции растворителем тория и урана с помощью TBP и считается наиболее эффективным способом извлечения урана и тория.

Извлечение и разделение лантаноидов и тория необходимо для утилизации высокоактивных отходов. Одной из стратегий обращения с ними является фракционирование с выделением долгоживущих и радиотоксичных нуклидов с последующим разделением на отдельные фракции в соответствии с периодами полураспада и химическим поведением. Затем для каждой фракции создают особо прочные матрицы для безопасного захоронения. В технологии фракционирования существует проблема в экстракционном разделении актиноидов и лантаноидов из-за близости химических свойств, в том числе ионных радиусов. Например, ионные радиусы катионов очень близки, среди лантаноидов есть изоструктурные аналоги катионов америция и кюрия, присутствующих в ВАО: $r(\text{Am}^{3+}) \sim r(\text{Nd}^{3+})$. Это приводит к осложнению процесса разделения минорных актиноидов и лантаноидов существующими методами. Лантаноиды и актиноиды относятся к элементам, которые в реакции комплексообразования предпочтительно связываются с тяжелыми донорными атомами кислорода. Комплексообразование — полезный инструмент для разделения ионов металлов, если его применять для систем, состоящих из двух несмешивающихся жидких фаз. В подобных случаях селективность комплексообразования является ценной характеристикой, поэтому для исследования экстракционного разделения актиноидов и лантаноидов необходимы знания констант устойчивости комплексов f -элементов. В работе [12] наблюдалась хорошая корреляция между коэффициентами распределения и константами устойчивости комплексов метилзамещенных BPDA (N6 , $\text{N6}'$ -diethyl-N6, $\text{N6}'$ -bis(R-phenyl)-

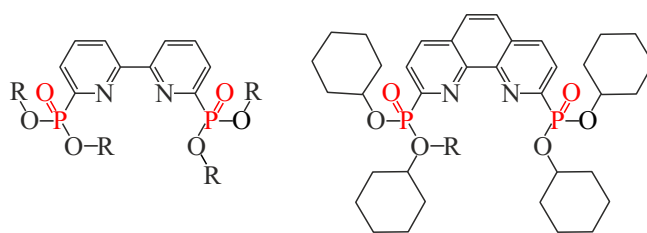


Рис. 1. Структура слева: тетра R [2, 2'-бипиридин]-6, 6'-диилбис(фосфонат); радикал R = изопропил (iPr), циклогексил (сHex). Структура справа: тетрациклогексил-1,10-фенантролин-2,9-диилбис(фосфонат). Обозначения: 1,10-фенантролин = phen, [2, 2'-бипиридин] = bipy. Далее структура слева: bipy-PO-(OiPr) $_4$, bipy-PO-(OcHex) $_4$; структура справа: phen-PO-(OcHex) $_4$.

2, 2'-bipyridine]-6, 6'-dicarboxamides) с лантаноидами в „сухом“ ацетонитриле (с содержанием воды 40 ± 5 ppm).

Авторы предположили, что разделение легких лантаноидов в основном определяется константой устойчивости соответствующих комплексов и в меньшей степени гидратацией ионов металлов. Напротив, разделение тяжелых лантаноидов лучше объясняется с учетом эффектов гидратации. В связи с этим для исследования были выбраны следующие металлы: торий, лантан, лютеций, неодим и европий. Торий, в свою очередь, относится к ряду актиноидов, так как торий-232 является наиболее распространенным природным изотопом тория. Европий имеет схожие свойства с америцием. В ионе европия и ионе америция по шесть электронов находятся на $4f$ - и $5f$ -орбиталях соответственно. Ион неодима часто сравнивают с ионами америция и кюрия, поскольку их ионные радиусы расположены очень близко. В лантаноидном ряду лантан и лютеций располагаются в начале и конце соответственно.

2. Объекты и методы исследования

Структуры исследуемых соединений представлены ниже на рис. 1 (синтез описан в работе [13]). Для спектрофотометрических исследований использовали ацетонитрил (99.95%, Biosolve) в качестве растворителя. Предварительно ацетонитрил высушивали над молекулярными ситами (цеолит KA, 3 Å, НКС Corp.) для поддержания постоянного содержания воды в растворителе. Содержание воды в растворителе установили по методу Карла Фишера с помощью кулонометрического титратора Карла Фишера (DL-32, MettlerToledo). Содержание воды в ацетонитриле составило 40 ± 5 ppm. Кристаллогидраты нитратов металлов $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Lu}, \text{Th}$, где $x = 3, 4$, $n = 4-6$, чистота $> 99\%$, ИРЕА). Спектры поглощения регистрировали в диапазоне длин волн 200–500 nm (с интервалом 1 nm) с помощью спектрофотометра Hitachi U-1900 в спектрофотометрической кварцевой кювете 10 mm (Hellma). В кювете поддерживалась постоянная температура $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ с

использованием циркуляционной ванны с регулятором температуры (Model 1162A, VWR).

Аналитическая длина волны поглощения комплекса ($\lambda_{ан}$) для определения его состава измерена по методу Фирордта как $A_x - A_L = f(\lambda)$, где A_x — оптическая плотность смеси растворов лиганда и металла (см. выше), A_L — оптическая плотность раствора свободного лиганда. За $\lambda_{ан}$ принимали значение длины волны, соответствующее максимуму на построенной кривой $f(\lambda)$. Для определения времени установления химического равновесия приготовлены растворы лигандов (bipy-PO-(OiPr)₄, bipy-PO-(OcHex)₄ и phen-PO-(OcHex)₄), соли нитратов металлов (La, Nd, Eu, Lu, Th). Оптическую плотность эквивалентной смеси растворов лигандов и солей нитратов металлов регистрировали в течение 15 min (900 s) на длине волны поглощения комплекса (для bipy-PO-(OiPr)₄, bipy-PO-(OcHex)₄ — 300 nm, для phen-PO-(OcHex)₄ — 286 nm), используя в качестве раствора сравнения ацетонитрил. Время установления равновесия в системе определяется как момент, после которого не наблюдалось дальнейшее изменение оптической плотности.

Растворы лигандов и нитратов металлов в ацетонитриле готовили путем взвешивания точных навесок лигандов и кристаллогидратов нитратов металлов. Для определения константы равновесия реакции комплексобразования в кювету поместили раствор лиганда ($2 \cdot 10^{-5}$ M). Навески солей нитратов металла приготовлены в растворе лиганда. После добавляли аликвоты раствора соли нитратов металлов ($2 \cdot 10^{-3}$ M) в кювету. Спектры поглощения регистрировали после каждого добавления раствора нитрата металла до достижения избытка соли металла в 3 эквивалента.

На основании уравнений материального баланса, закона Бугера–Ламберта–Бера и закона аддитивности оптических плотностей выведены уравнения для расчёта равновесных концентраций комплекса, лиганда и металла (заряд иона металла опущен для удобства) [14–19]. Константа равновесия K рассчитана по уравнению: $K = [ML][L]^{-1}[M]^{-1}$. Полученные спектрофотометрические данные обработаны с использованием программы HypSpec 2014 [14]. В данной программе учитываются присутствующие реагенты и константы равновесия nk . Целевая функция дается в матричной записи как $U = r^T W r$, где r является вектором остатков, $r = (y_{полученное} - y_{рассчитанные})$, y представляют собой матрицы оптической плотности, W представляет собой матрицу весов. Для минимизации целевой функции использован метод Гаусса–Ньютона–Марквардта, обобщенный системой уравнений

$$(J^T W J + \lambda D) \Delta p = J^T W r,$$

где J — якобиан, Δp — вектор сдвигов, которые будут применены к параметрам, D принимается равным диагональным элементам $J^T W r$, λ — параметр Марквардта.

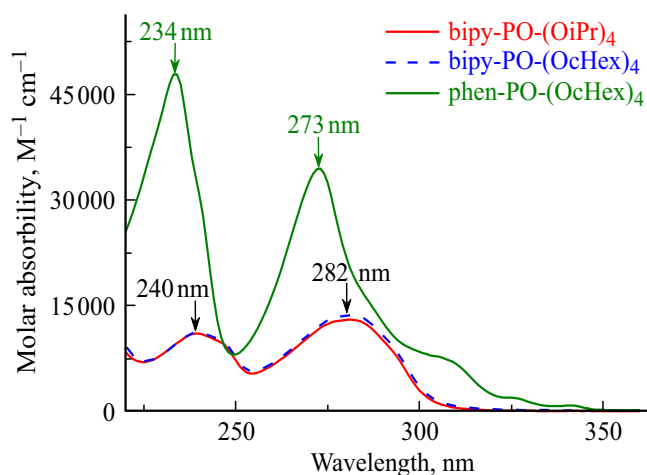


Рис. 2. Спектры поглощения фосфонатов: bipy-PO-(OiPr)₄ (красная кривая), bipy-PO-(OcHex)₄ (синяя штриховая кривая), phen-PO-(OcHex)₄ (зеленая кривая).

Элементы якобиана получаются из уравнений закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$A_\lambda = l \sum_{j=1,na} \varepsilon_{i,j} c_j,$$

$$\frac{\partial A_\lambda}{\partial x} = l \sum_j \varepsilon_{\lambda,j} \frac{\partial c_j}{\partial x},$$

якобиан

$$\begin{array}{cccccccc} 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial A_1}{\partial \varepsilon_{1,1}} & \dots & \frac{\partial A_1}{\partial \varepsilon_{1,na}} & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \frac{\partial A_2}{\partial \varepsilon_{2,1}} & \dots & \frac{\partial A_2}{\partial \varepsilon_{2,na}} & \frac{\partial A_2}{\partial \varepsilon_{2,na}} & \dots & 0 \\ : & \dots & : & : & \dots & : & : & \dots & : \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial A_{nl}}{\partial \varepsilon_{nl,1}} \end{array}$$

Кроме того, на систему распространяется условие выполнения уравнений материального баланса:

$$T_M = [M] + \sum_{k=1,nk} p_k \beta_k [M]^{p_k} [L]^{q_k} [ML]^{r_k} = [M] + \sum p_k c_k.$$

Это уравнение для соли нитрата металлов ($M(NO_3)_x \cdot nH_2O$), аналогичные уравнения составляют для L и ML . Причем общая концентрация T_M получается исходя из начального количества вещества n_M , концентрации в бюретке a_M , начального объема v_0 и добавленного объема аликвоты v . Таким образом, три уравнения материального баланса имеют вид

$$\frac{n_M + v a_M}{v_0 + v} = [M] + \sum_{k=1,nk} p_k c_k,$$

$$\frac{n_L + v a_L}{v_0 + v} = [L] + \sum_{k=1,nk} q_k c_k,$$

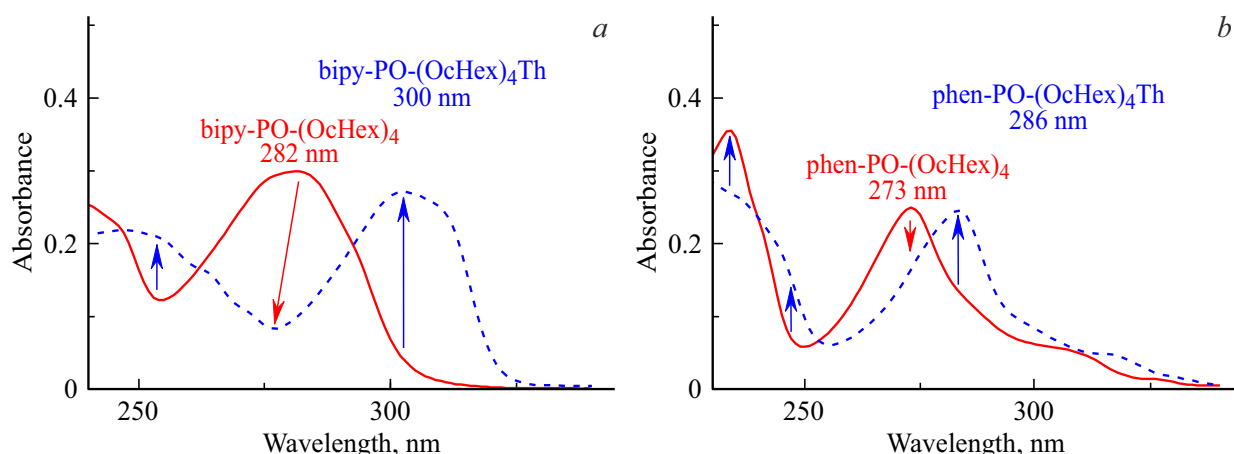


Рис. 3. Изменение спектров поглощения растворов при образовании комплекса: раствор лиганда (сплошная кривая), добавленный избыток кристаллогидрата нитрата тория (штриховая кривая); (а) образование комплекса тория с лигандом bipy-PO-(OcHex)₄, (b) образование комплекса тория с лигандом phen-PO-(OcHex)₄.

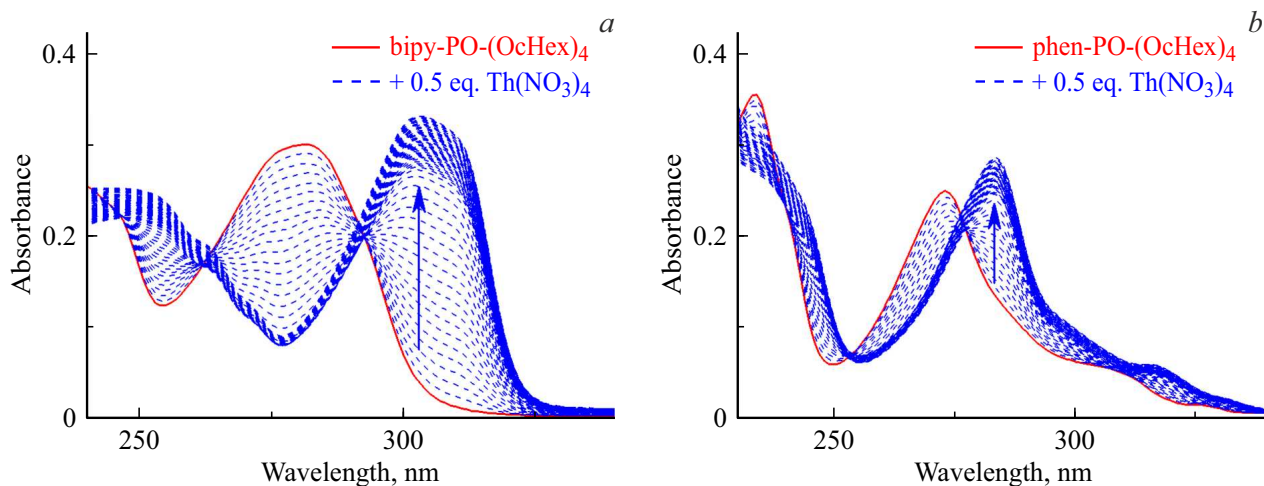


Рис. 4. Спектрофотометрические данные: к фосфонату добавлено по 0.5 эквивалентов тория, титрование проведено до 3 эквивалентов; (а) bipy-PO-(OcHex)₄, (b) phen-PO-(OcHex)₄.

$$\frac{n_{ML} + \nu a_{ML}}{v_0 + \nu} = [ML] + \sum_{k=1, nk} r_k c_k.$$

В программе НурСпес 2014 можно определить количество независимых поглощающих компонентов в растворе, используя метод факторного анализа матрицы экспериментальных значений оптических плотностей [15]. Каждый поглощающий компонент раствора имеет „единичный спектр“, который представляет собой спектр для единичной концентрации и единичной длины оптического пути. Таким образом, количество ненулевых собственных значений будет равно количеству независимых поглощающих компонентов химической системы.

Для подтверждения стехиометрии комплекса выбран метод изомолярных серий (метод Остроумленского—Жоба) [18,19], где отношение изомолярных кон-

центраций реагирующих веществ (только соотношение $m:n$) соответствует максимальному выходу образующегося комплексного соединения M_mL_n . Для выполнения анализа готовят растворы обоих компонентов (реагента и металла) одинаковой молярной концентрации и смешивают их в соотношениях (чаще всего от 1:9 до 9:1), сохраняя неизменный общий объем раствора ($V_M + V_L = V = \text{const}$). При этом суммарное число молей обоих компонентов в общем объеме смеси всегда остается постоянным ($C_M + C_L = C = \text{const}$). При образовании малоустойчивых комплексных соединений на кривых не будет наблюдаться резкого излома. Максимум определяют экстраполяцией участков кривой, соответствующих избытку одного из компонентов в растворе, что способствует сдвигу равновесия в сторону образования комплекса.

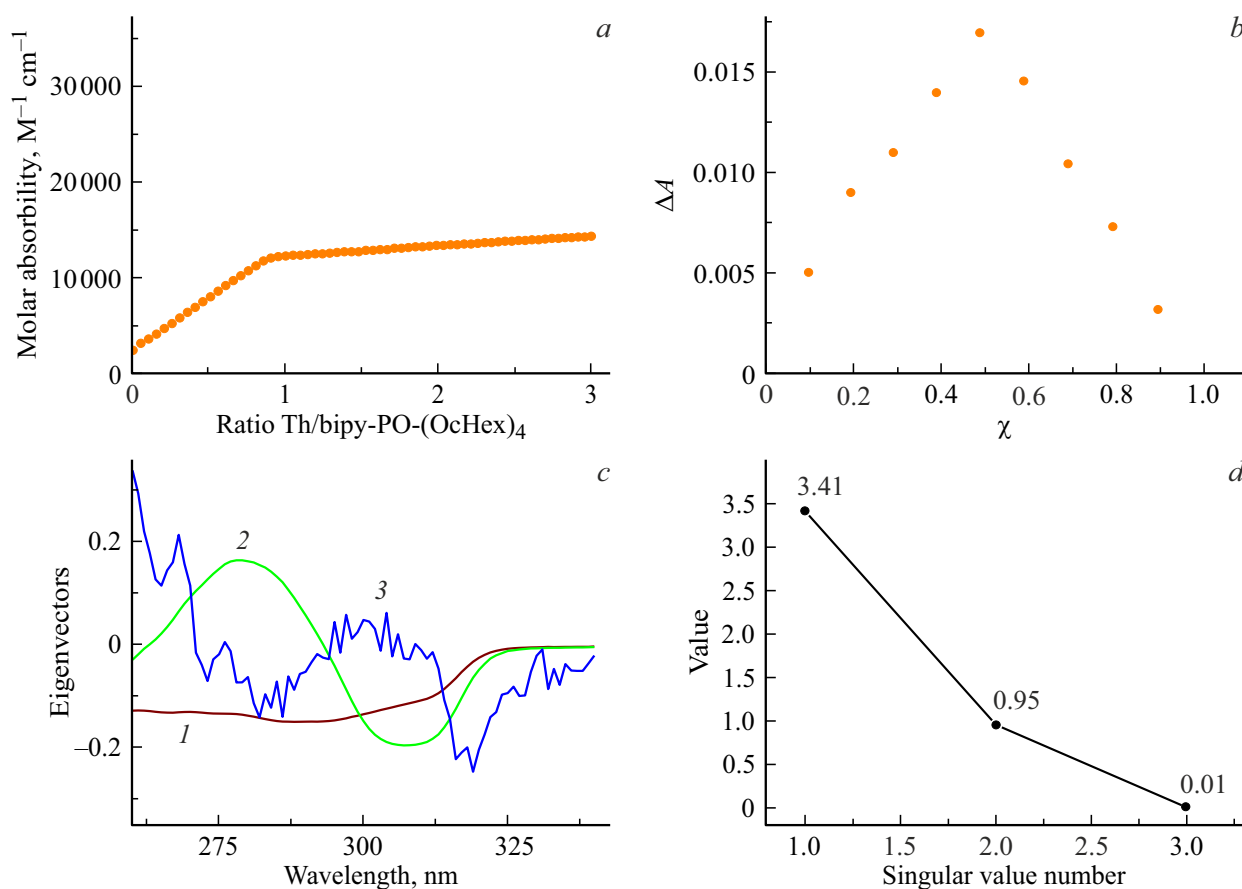


Рис. 5. Определение состава комплекса лиганда bipy-PO-(OcHex)₄ с нитратом тория методами: (a) кривой титрования; (b) изомолярных серий; факторного анализа — (c) собственные векторы (где 1–3 — единичные спектры), (d) собственные значения (где значения — собственные значения в факторном анализе).

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры поглощения

Спектры поглощения фосфонатов представлены на рис. 2, где вне зависимости от заместителя в структуре 2, 2'-бипиридинового лиганда (bipy-PO) наблюдали два максимума на длинах волн 240 и 282 nm. Для тетрациклогексил-1,10-фенантролин фосфоната (phen-PO-(OcHex)₄) — на длинах волн 234 и 273 nm. Добавление кристаллогидрата нитрата металла к лигандам приводило к батохромному сдвигу на 18 nm для 2, 2'-бипиридин-фосфонатов (рис. 3, a) и на 13 nm для 1, 10'-фенантролин-фосфоната (рис. 3, b). Константы устойчивости комплексов солей нитратов металлов с фосфонатами определены с помощью спектрофотометрического титрования. На рис. 4 приведены примеры спектрофотометрических титрований между солями нитратов тория с фосфонатами (соответственно bipy-PO-(OcHex)₄ и phen-PO-(OcHex)₄). Кинетический эксперимент проводили для бипиридин-фосфонатов на длине волны 300 nm и для фенантролин-фосфоната на 286 nm. Установлено, что равновесие в реакции комплексообразования уста-

навливается быстро, и поглощение стабилизируется в течение 5–10 s независимо от исследуемой соли нитрата металла.

3.2. Состав комплекса в растворе

Состав равновесного раствора установили с использованием титриметрического метода, метода факторного анализа и метода изомолярных серий. Титриметрическим методом (рис. 5, a и 6, a) установлено, что на кривых титрования наблюдается резкий перегиб на первом эквиваленте добавленной соли металла. Это сообщает о том, что состав комплексов соответствует соотношению металл-лиганд 1 : 1. Это также дополнительно подтверждается методом изомолярных серий, где на рис. 5, b и 6, b наблюдается резкий излом на соотношении 0.5, что свидетельствует об образовании только одного высокопрочного комплекса металл-лиганд 1 : 1. Методом факторного анализа матриц оптических плотностей для каждой из исследуемых систем показано, что в растворе присутствуют три независимых поглощающих компонента: свободный лиганд, свободный металл и комплекс на рис. 5, c, d и 6, c, d.

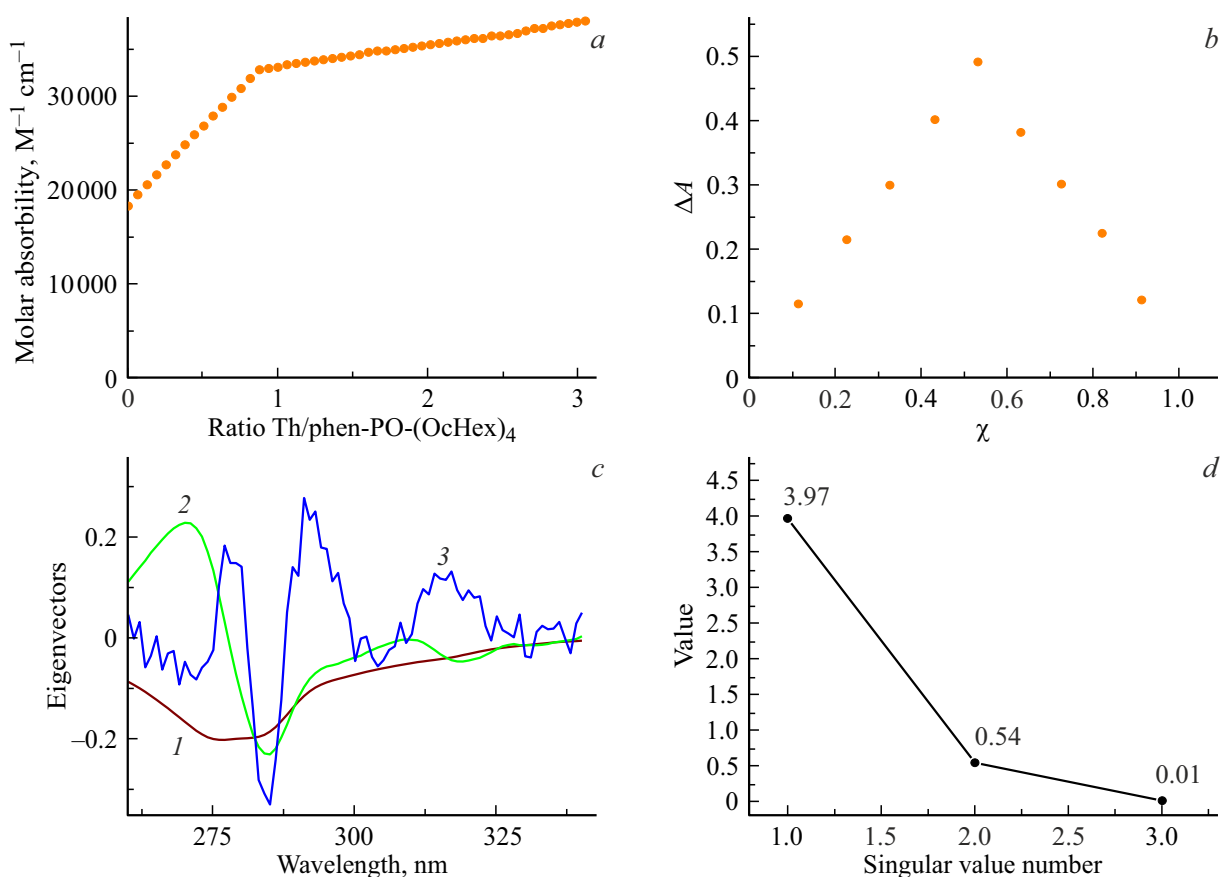


Рис. 6. Определение состава комплекса лиганда phen-PO-(OcHex)₄ с нитратом тория методами: (a) кривой титрования; (b) изомольных серий; факторного анализа — (c) собственные векторы (где 1–3 — единичные спектры), (d) собственные значения (где значения — собственные значения в факторном анализе).

Константы устойчивости комплексов с нитратами металлов ($\lg \beta_{ML}$)

Фосфонат	La ³⁺	Nd ³⁺	Eu ³⁺	Lu ³⁺	Th ⁴⁺
bipy-PO-OiPr	7.51 ± 0.07	6.79 ± 0.03 [12]	7.49 ± 0.07 [12]	7.36 ± 0.05	7.62 ± 0.05
bipy-PO-OcHex	7.38 ± 0.09	7.52 ± 0.06 [12]	7.74 ± 0.07 [12]	7.47 ± 0.14	7.08 ± 0.03
phen-PO-OcHex	6.17 ± 0.13	7.23 ± 0.07 [12]	7.54 ± 0.19 [12]	6.77 ± 0.07	6.92 ± 0.08

3.3. Устойчивость комплексов

Константы устойчивости комплексов между кристаллогидратами нитратов металлов с фосфонатами определены с помощью спектрофотометрического титрования и обработаны с использованием программы HypSpec 2014. В таблице и на рис. 7 представлены рассчитанные константы устойчивости комплексов в сравнении с ранее опубликованными константами комплексов с нитратами неодима и европия [13]. Ионные радиусы лантаноидов и тория были взяты из [20,21] для иллюстрации зависимости констант устойчивости комплексов от ионного радиуса металла. При сравнении констант устойчивости комплексов тория с изопропил-замещенным лигандом (bipy-PO-(OiPr)₄) ($\lg \beta_{ThL} = 7.62 \pm 0.05$) и циклогексил-замещенным лигандом (bipy-PO-(OcHex)₄)

($\lg \beta_{ThL} = 7.08 \pm 0.03$) получено, что значения устойчивости комплексов практически близки с различием в 0.46 порядка. Подобное наблюдалось в работе [13] для констант устойчивости комплексов неодима с циклогексил-замещенным лигандом (bipy-PO-(OcHex)₄) ($\lg \beta_{NdL} = 7.52 \pm 0.06$) и изопропил-замещенным лигандом (bipy-PO-(OiPr)₄) ($\lg \beta_{NdL} = 6.79 \pm 0.03$) с различием в 0.64 порядка. Также из таблицы следует, что значения констант устойчивости комплексов bipy-PO-(OiPr)₄ и bipy-PO-(OcHex)₄ с лантаном (соответственно $\lg \beta_{LaL} = 7.51 \pm 0.07$ и $\lg \beta_{LaL} = 7.38 \pm 0.09$) и лютецием (соответственно $\lg \beta_{LuL} = 7.36 \pm 0.05$ и $\lg \beta_{LuL} = 7.47 \pm 0.14$) совпадают в пределах погрешности. На рис. 7 показано, что вне зависимости от размера заместителя в структуре бипиридин-фосфоната константы устойчивости комплексов лантаноидов практически

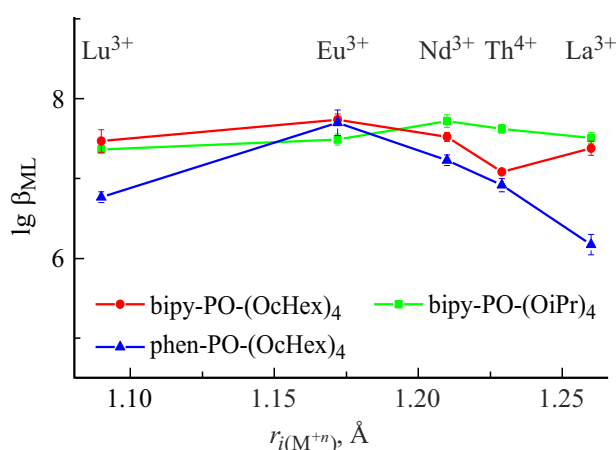


Рис. 7. Зависимость констант устойчивости комплексов от увеличения ионного радиуса металла.

равны. Замена структурного каркаса фосфонатного лиганда с бипиридиновой на фенантролиновую приводит к образованию выраженного максимума на ионе европия на кривой зависимости константы устойчивости комплексов от ионного радиуса металла.

4. Заключение

Установлено, что вне зависимости от структуры фосфоната образуется комплекс состава металл-лиганд один к одному. Наличие бипиридинового фрагмента в структуре фосфоната не приводит к существенному различию зависимости устойчивости комплексов от ионного радиуса независимо от размера заместителей в структуре лиганда. Независимо от размера объемного заместителя в структуре бипиридинового фосфоната значения устойчивости комплексов совпадают в пределах погрешности. Напротив, наличие фенантролинового фрагмента в структуре лиганда приводит к формированию максимального различия констант устойчивости комплексов с ионом европия в ряду f -элементов с ростом ионного радиуса металла. Можно предположить, что для селективного разделения ионов металлов при разработке нового реагента наиболее подходящей будет жёсткая структура фосфонатного лиганда на основе 1,10'-фенантролина.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-10076-П. Измерения спектров ЯМР исходных лигандов проводились на оборудовании, предоставленном в рамках федерального проекта „Развитие инфраструктуры научных исследований и подготовки кадров“ национального проекта „Наука и вузы“ от 20 июля 2023 г. № 322.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.V. Ushakov, Q.-J. Hong, D.A. Gilbert, A. Navrotsky, A.v.d. Walle. *Materials*, **16**, 1350 (2023). DOI: 10.3390/ma16041350
- [2] S. Kumar, R. Bhaskar, H.K. Sharma, S.K. Ashok Kumar, S.K. Sahoo. *Trends in Analytical Chemistry*, **172**, 117551 (2024). DOI: 10.1016/j.trac.2024.117551
- [3] H. Xiong, H. Liang, K. Dai, Q. Tian, X. Dai, H. Su, G. Royal. *Spectrochim. Acta A*, **293**, 122501 (2023). DOI: 10.1016/j.saa.2023.122501
- [4] B. Liua, Y. Tan, Q. Hu, Y. Wang, Y. Mao, P. Tao, H. Wang. *Sensors and Actuators B*, **26**, 126675 (2019). DOI: 10.1016/j.snb.2019.126675
- [5] Y. Fang, W. Dehaen. *Coord. Chem. Rev.*, **427**, 213524 (2021). DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213524
- [6] Sh. Seenan, S. Manickam, S. Sawminathan, D. Jothi, S.K. Iyer. *J. Photochem. Photobiol. A*, **430**, 113952 (2022). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.113952
- [7] R.K. Jyothi, L.G.T.C. De Melo, R.M. Santos, H.-S. Yoon. *Front. Energy Res.*, **11**, 1132611 (2023). DOI: 10.3389/fenrg.2023.1132611
- [8] Qichao Zhang, Yanliang Huang, Wolfgang Sand, Xiutong Wang. *Int. J. Hydr. Energy*, **4**, 23 (2019). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.154
- [9] W.W. Lukens, S.A. Saslow. *Chemistry of Materials*, **29**, 24 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03567
- [10] J. Wallenius. *Annals of Nuclear Energy*, **125**, 74 (2019). DOI: 10.1016/j.anucene.2018.10.034
- [11] Turan Ünak. *Progress in Nuclear Energy*, **37**, 1–4 (2000). DOI: 10.1016/S0149-1970(00)00038-X
- [12] N.E. Borisova, Ts.B. Sumyanova, A.V. Kharcheva, P.I. Matveev, A.V. Ivanov, E.A. Razumova, S.V. Patsaeva. *Dalton Trans.*, **47**, 16755–16765 (2018). DOI: 10.1039/C8DT03734E
- [13] P.I. Matveev, P.-W. Huang, A.A. Kirsanova, I.V. Ananyev, Ts.B. Sumyanova, A.V. Kharcheva, E.Yu. Khvorostinin, V.G. Petrov, W.-Q. Shi, S.N. Kalmykov, N.E. Borisova. *Inorg. Chem.*, **60**, 19 (2021). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01432
- [14] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca. *Talanta*, **43**, 1739 (1996). DOI: 10.1016/0039-9140(96)01958-3
- [15] R. Tauler, A. Smilde, B. Kowalski. *J. Chemometr.*, **9**, 31 (1995). DOI: 10.1002/cem.1180090105
- [16] Ф. Россотти, Х. Россотти. *Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах* (Мир, М., 1965).
- [17] K.A. Connors. *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability* (Wiley, N.Y., 1987).
- [18] М.И. Булатов, И.П. Калинин. *Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа* (Химия, Л., 1986).
- [19] Г.Л. Шлефер. *Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости в растворах* (Химия, Л., 1964).
- [20] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A*, **32** (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [21] N. Torapava, I. Persson, L. Eriksson, D. Lundberg. *Inorg. Chem.*, **48**, 24 (2009). DOI: 10.1021/ic901763s