

Роль макроциклического эффекта в комплексообразовании палладия(II) с лигандами, закрепленными на твердом носителе*

Т. М. Буслаева,^{а*} Н. М. Боднар,^а С. П. Громов,^б Е. В. Копылова,^в Г. В. Лисичкин,^г Г. В. Эрлих^г

^аМосковский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова),
Российская Федерация, 119454 Москва, просп. Вернадского, 78.

E-mail: buslaevatm@mail.ru

^бЦентр фотохимии Российской академии наук,
Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А, корп. 1

^вМосковский технологический университет (Физико-технологический институт),
Российская Федерация, 119454 Москва, просп. Вернадского, 78

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

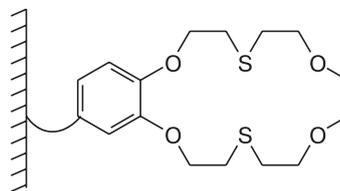
Обоснован метод прививки дитиакраун-эфира и его линейного аналога к поверхности кремнезема, предусматривающий предварительный синтез кремнийорганического производного. Подчеркнута важность стадии ацилирования в процессе прививки. Она необходима для предотвращения сорбции комплексных анионов платиновых металлов по анионообменному механизму, вероятность которого растет за счет протонирования спейсера в кислой среде. Изучено взаимодействие ионов палладия(II) с привитыми лигандами в солянокислых средах. Макроциклический эффект не вносит заметного вклада в связывание ионов палладия(II), и для создания сорбентов для молекулярного распознавания ионов платиновых металлов предпочтительно использовать линейные лиганды.

Ключевые слова: макроциклический эффект, дитиакраун-эфиры, молекулярное распознавание, палладий(II), сорбция, комплексообразование, модифицированные кремнеземы.

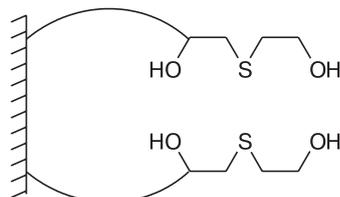
Макроциклические лиганды с момента своего открытия заняли одно из лидирующих мест в координационной химии и нашли разнообразные практические применения, в первую очередь в химическом анализе^{1,2}. Их используют и в технологических процессах выделения и разделения различных металлов, причем и при жидкостной экстракции, и при сорбции. Для реализации сорбционного варианта макроциклические соединения химически прививают к твердому носителю^{3–7}. Указанные процессы отличает высокая селективность, поэтому их называют технологиями «молекулярного распознавания». Наибольший интерес они представляют для разделения близких по свойствам элементов, например редкоземельных элементов⁶ и/или платиновых металлов^{4,7}.

Высокая избирательность действия макроциклических лигандов обусловлена вхождением иона металла в полость макроцикла, размер и конформация которого идеально соответствуют металлу-комплексообразователю. Этот так называемый макроциклический эффект наиболее ярко проявляется для систем с относительно невысокими энергиями координационного взаимодействия иона металла с донорными атомами лиганда. В случае прочных комплексов,

характерных, например, для ионов платиновых металлов с тиакраун-эфирами, вклад макроциклического эффекта в устойчивость комплексов не столь очевиден. Ион металла не всегда входит в полость макроцикла (см. обзоры^{8,9} и оригинальные статьи^{10–13}), и роль макроцикла, вероятнее всего, сводится к пространственной предорганизации донорных атомов для оптимального взаимодействия с комплексообразователем. Предорганизацию такого рода можно осуществить и иным путем, а именно — закреплением ли-



1



2

* По материалам XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (2–6 октября 2017 г., г. Нижний Новгород).

нейных аналогов макроциклических лигандов (подандов) на твердой поверхности^{14,15}. Если эти закрепленные лиганды будут располагаться на достаточно близком расстоянии друг к другу, то структура и устойчивость комплексов, образующихся при взаимодействии с ионами металлов, окажутся близкими к таковым для комплексов с аналогичными макроциклическими лигандами.

С целью проверки высказанного предположения мы выполнили сравнительное исследование комплексообразования палладия(II) с двумя системами — дитиакрауном (1) и линейным ди(гидроксиэтил)сульфидом, привитыми к поверхности твердого носителя (2).

Экспериментальная часть

Реактивы. Исходными веществами для проведения опытов по сорбции служили PdCl₂ («ч.»), H₂[PtCl₆]·6H₂O («ч.»), ОАО «Аурат»), Na₃[RhCl₆]·12H₂O, синтезированный по описанной ранее методике¹⁶, а также реактивы производства фирмы «Химмед»: CuCl₂·2H₂O («ч.»), NiCl₂·6H₂O («ч.д.а.»), PbCl₂ («ч.»), аммиак водный («х.ч.»), соляная кислота («х.ч.»), NaCl («х.ч.»), тиомочевина («ч.»), хлорид аммония («х.ч.») и др.

Для синтеза лигандов и сорбентов использовали 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-глицидоксипропилтриэтоксисилан, меркаптоэтанол и NaBH₄ («Sigma—Aldrich»); Na₂CO₃ («х.ч.») и K₂CO₃ («х.ч.») («Химмед»); кремнезем марки Силохром С-120 (удельная величина поверхности 120 м²·г⁻¹, средний диаметр пор 45 нм, фракция 0.16—0.25 мм). 3,4-Бис(2-хлорэтокси)бензальдегид и 3,6-диокса-1,8-октандитиол синтезировали по опубликованным ранее методикам^{17,18}. Органические растворители высушивали для удаления следов воды и подвергали дополнительной перегонке.

Оборудование. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Spectrum UV—Visible Helios α» в диапазоне длин волн 200—800 нм в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см или на кварцевой подложке (в случае сорбентов, насыщенных ионами металлов, которые приготовлены в виде суспензий в вазелиновом масле). ИК-спектры образцов измеряли на ИК-Фурье-спектрометре «ThermoScientific Nicolet IR 200» методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке с кристаллом ZnSe, спектры ЯМР ¹H — на спектрометре «Bruker Avance 400». Хромато-масс-спектрометрический анализ выполняли с помощью прибора «Agilent 1100 Series LC/MSD Trap» с масс-ионизатором типа «ионная ловушка». Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре «Theta Probe» («Thermo Fisher Scientific») с использованием монохроматического Al-Kα-излучения. Элементный анализ сорбентов на содержание углерода, водорода и азота проводили на анализаторе «CHN-2400 Perkin—Elmer». Содержание серы определяли весовым методом после сжигания образцов в быстром токе кислорода при 1000 °С.

Синтез лигандов и сорбентов. Формильное производное бензодитиакраун-эфира. К смеси 21.2 ммоль Na₂CO₃ в 200 мл смеси EtOH—H₂O (1 : 1) при 75—85 °С и перемешивании одновременно в течение 1 ч прибавляли растворы 4.24 ммоль 3,4-бис(2-хлорэтокси)бензальдегида и 4.66 ммоль 3,6-диокса-1,8-октандитиола в 10 мл растворителя каждый. Реакционную смесь кипятили 20 ч, упарили, к остатку добавили 100 мл воды и экстрагировали смесью бензол—хлороформ (10 : 1). Экстракты упарили в вакууме, остаток

хроматографировали на колонке с силикагелем (Kieselgel 60, 0.063—0.100 мм, «Merck»), элюируя последовательно бензолом и смесью бензол—этилацетат (20 : 1). Продукт представлял собой порошок светло-желтого цвета. Выход 62%, т.пл. 130—131 °С (ср. лит.¹⁷: т.пл. 130—132 °С).

Кремнийорганическое производное бензодитиакраун-эфира. Смесь 2 ммоль формильного производного бензодитиакраун-эфира и 2 ммоль 3-аминопропилтриэтоксисилана в 40 мл абсолютного бензола кипятили 3 ч при непрерывной отгонке бензола из реакционной смеси и одновременной его подаче из капельной воронки. Полученный раствор упарили до объема 10 мл, прибавили 50 мл метанола и 0.4 г NaBH₄. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при ~20 °С. Затем на роторно-вакуумном испарителе отогнали больше половины объема растворителя, добавили 40 мл бензола и 5 мл ацетатного буферного раствора (рН 4.5). Органический слой, представляющий собой раствор кремнийорганического производного бензодитиакраун-эфира, отделили на делительной воронке и использовали для модифицирования поверхности кремнезема без стадии выделения и очистки.

Кремнийорганическое производное ди(гидроксиэтил)сульфида. Смесь 5 мл глицидоксипропилтриэтоксисилана, 1.5 мл меркаптоэтанол и 0.12 г прокаленного карбоната калия перемешивали 3 ч при ~20 °С. Выход составил 100%.

Синтез сорбентов. Раствор кремнийорганического модификатора в бензоле прибавляли к кремнезему, бензол удаляли на роторном испарителе, полученный продукт выдерживали 2 ч в сушильном шкафу при 100 °С. Соотношение модификатора и кремнезема рассчитывали таким образом, чтобы обеспечить закрепление на поверхности кремнезема около 1 молекулы на 1 нм² для линейных модификаторов и 0.5 молекул на нм² для дитиакраун-эфира.

Ацилирование сорбентов. К 5 г модифицированного кремнезема в 50 мл бензола, осушенного кипячением с гидридом кальция в течение 3 ч, прибавляли 2 мл уксусного ангидрида и 1 мл триэтиламина. Полученную смесь кипятили 4 ч. Полученный сорбент отфильтровывали, промывали на фильтре спиртом, дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 100 °С.

Методики сорбционных экспериментов. Сорбцию Pd^{II}, Pt^{IV}, Rh^{III}, Ni^{II}, Cu^{II} и Pb^{II} в статических условиях проводили из индивидуальных солянокислых растворов (0.001—6 М HCl; [Cl⁻] = 0.3—3 моль·л⁻¹) при ~20 °С. Объем растворов в каждом опыте составлял 10 мл, масса сорбента 30—50 мг, C_M = 5·10⁻⁴—5·10⁻³ моль·л⁻¹ (M — металл). Растворы после сорбции в статических условиях отделяли от сорбента фильтрацией и центрифугированием, а затем анализировали. Количество сорбированного металла определяли по разности его содержания в растворе до и после сорбции. Опыты в динамическом режиме проводили в стеклянных колонках с внутренним диаметром 0.4—0.8 см, навеска сорбента 0.2—0.4 г. Прохождение растворов через колонку происходило самотеком.

Содержание ионов металлов в индивидуальных растворах определяли спектрофотометрически по стандартным методикам, в растворах сложного состава — методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) без предварительной пробоподготовки либо после их дополнительного разбавления деионизированной водой в 50—10000 раз.

Коэффициент распределения рассчитывали по формуле

$$D \text{ (см}^3 \cdot \text{г}^{-1}\text{)} = [M]_{\text{сорб}} V / [M]_{\text{сол}} m,$$

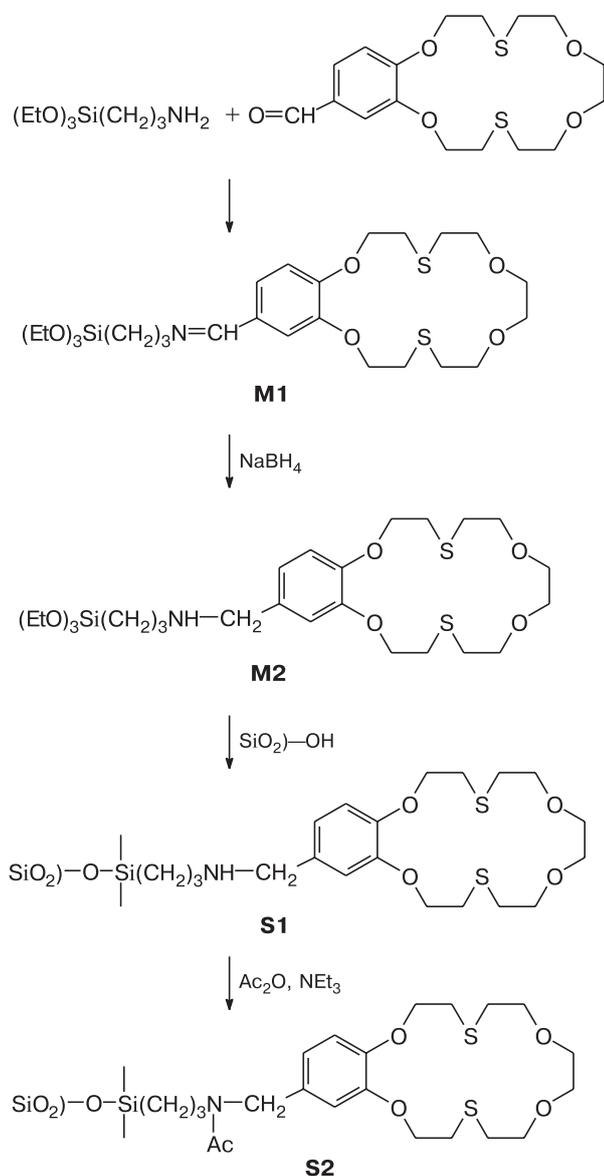
где [M]_{сорб} и [M]_{сол} — содержание ионов металла в фазе сорбента и растворе соответственно, моль·л⁻¹; V — объем раствора, см³, m — масса сорбента, г.

Обсуждение полученных результатов

Синтез модификаторов и сорбентов. Существует множество методов химического закрепления органических лигандов на поверхности кремнезема^{19–21}. Целям нашей работы в наилучшей степени соответствовал метод, предусматривающий предварительный синтез кремнийорганического производного требуемого лиганда, так как он обеспечивает монофункциональность получаемого сорбента. Этот метод позволяет также контролировать количество прививаемого лиганда. Мы стремились достичь максимально плотного монослойного покрытия поверхности.

Прививку дитиакраун-эфира к поверхности кремнезема осуществляли по схеме 1. Восстановление промежуточного имина **M1** было необходимо для повышения гидролитической стабильности сорбента.

Схема 1

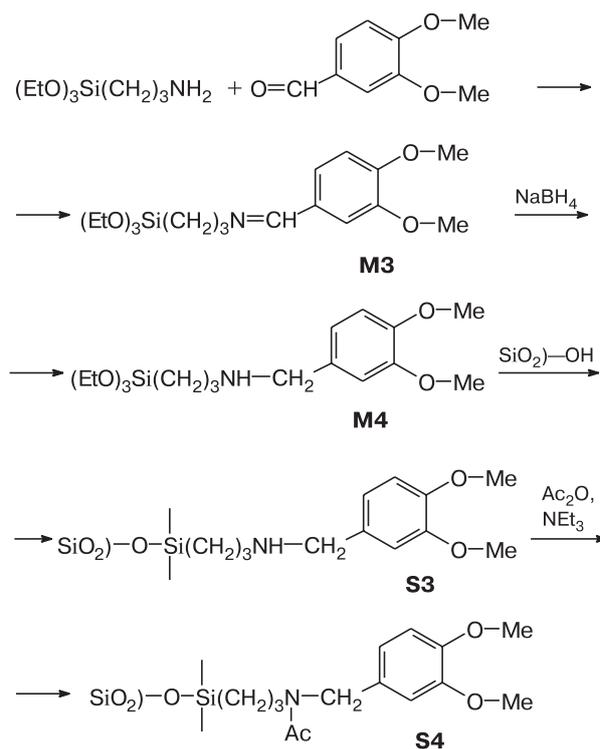


M и **S** — модификатор и сорбент соответственно.

Чтобы подавить возможную сорбцию ионов металлов по аминогруппам, проводили ацилирование промежуточного сорбента **S1**. Главная проблема в этом методе синтеза состоит в трудности, а подчас в практической невозможности выделения кремнийорганического производного, его очистки и идентификации. При попытке перегонки протекают реакции поликонденсации кремнийорганических групп, при хроматографическом выделении — реакции химического взаимодействия со стационарной фазой и т.д. В случае дитиакраун-эфира опыты осложнялись необходимостью работать с малыми количествами вещества.

В связи с этим для прояснения деталей синтеза мы провели последовательность модельных превращений, которая показана на схеме 2. Полноту протекания реакций контролировали методом ИК-спектроскопии: при синтезе имина **M3** — по исчезновению полосы колебаний карбонильной группы при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ и появлению полосы колебаний имина при $\sim 1650\text{ см}^{-1}$; при синтезе амина **M4** — по исчезновению полосы колебаний имина.

Схема 2



Показано, что степень превращения на этих стадиях близка к количественной. Методом масс-спектрометрии установлено, что на стадии синтеза амина **M4** получается ряд побочных продуктов. Так, пики в области $m/z = 580\text{--}680$ указывают на присутствие дисилоксанов, образующихся в процессе гидролиза смеси после восстановления имина **M3** боргидридом натрия; их выход не превышает 5%.

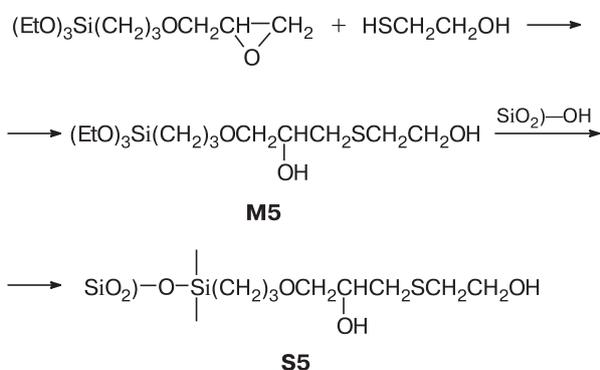
Пики в области $m/z = 410\text{--}474$ соответствуют ацетоксисиланам, возникающим за счет переэтерифика-

ции этоксисилильных групп на стадии разложения реакционной смеси ацетатным буферным раствором. Выход ацетоксисиланов не превышает 1%. Группа наиболее интенсивных пиков в области $m/z = 330-372$ отвечает смешанным метоксиэтоксисиланам — продуктам переэтерификации этоксисилильных групп метанолом, использовавшемся в качестве растворителя при восстановлении **M3** боргидридом натрия. При восстановлении в этаноле наблюдается только один пик с $m/z = 342$, что соответствует молекулярному иону соединения **M4**, однако метанол как растворитель представляется предпочтительнее. Отметим, что присутствие в реакционной смеси ацетокси- и метоксисиланов не влияет на последующую реакцию прививки к поверхности кремнезема, так как их реакционная способность и плотность прививки мало отличаются от полученной в случаях этоксисиланов. Отсюда логично сделать вывод, что мы можем использовать для модифицирования реакционные растворы соединений **M2** и **M4** без стадии их выделения и очистки.

Проведенный модельный эксперимент (см. схему 2) позволил также установить степень протекания реакции ацилирования на поверхности сорбента: согласно данным элементного анализа и кислотно-основного титрования она превышает 90%.

Прививку к поверхности ди(гидроксиэтил)сульфида осуществляли по схеме 3.

Схема 3



Ход реакции синтеза модификатора **M5** контролировали методом спектроскопии ЯМР ^1H по исчезновению характерного триплета SH-группы при δ 1.44 м.д. Соединение **M5** идентифицировали методом масс-спектрометрии: в спектре смеси после синтеза присутствует пик с $m/z = 356$, соответствующий молекулярному иону соединения **M5**, и отсутствуют пики молекулярных ионов исходных веществ. Именно таким образом установлено, что синтез протекает с количественным выходом, и это позволило избежать дополнительных стадий выделения и очистки.

Прививку лигандов **M2**, **M4** и **M5** к поверхности кремнезема проводили методом принудительного нанесения¹⁷, который обеспечивает возможность избежать избыточного расхода модификатора (что осо-

бенно важно в случае дефицитного дитиакраун-эфира) и наносить рассчитанное количество лигандов. Методом элементного анализа для сорбента **S2** получено (%): С, 2.47; S, 0.62; для **S5**: С, 2.00; S, 0.67. Это отвечает количеству привитых лигандов соответственно 0.097 и 0.21 ммоль \cdot г⁻¹ или 0.48 и 1.05 молекул \cdot нм⁻². Для сорбента **S3** получено (%): С, 5.31. Это соответствует количеству привитых лигандов 0.40 ммоль \cdot г⁻¹ или 2.0 молекул \cdot нм⁻².

Сорбционные свойства. Выполнено детальное сравнение сорбционных свойств сорбентов с привитым дитиакраун-эфиром (сорбент **S2**) и линейным подандом (сорбент **S5**). Результаты суммированы в таблице 1.

Отметим наиболее важные выводы.

Равновесие при сорбции ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на обоих сорбентах устанавливается менее чем за 10 мин, что характерно для сорбентов на основе мезопористых кремнезёмов¹⁹.

Связывание ионов палладия(II) обусловлено комплексобразованием с привитыми лигандами, сопровождающимся вытеснением хлорид-ионов из внутренней координационной сферы. Такой вывод подтверждается электронными спектрами поглощения сорбента **S5**, насыщенного ионами палладия(II), в котором присутствуют полосы поглощения при 353 и 399 нм, но отсутствуют полосы поглощения при 279 и 476 нм, отвечающие поглощению комплексного аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

Аналогичный вывод следует из анализа рентгенофотоэлектронных спектров (РФЭС). Из приведенного на рисунке 1 спектра сорбента **S5**, насыщенного

Таблица 1. Сравнение сорбционных свойств сорбентов **S2** и **S5**

Свойство	S2	S5
Привитый лиганд	Дитиакраун-эфир	Поданд
Количество привитых лигандов/молекул \cdot нм ⁻²	0.5	1.1
Продолжительность установления сорбционного равновесия/мин	<10	<10
Коэффициент распределения при сорбции палладия(II)* / см ³ \cdot г ⁻¹	133	235
Степень извлечения сопутствующих ионов* (%)		
Pt ^{IV}	10	2
Rh ^{III}	9	0
Ni ^{II}	10	5
Cu ^{II}	6	0
Pb ^{II}	0	0
Степень десорбции** (%)		
0.025 M NH ₄ Cl	0	0
2—4 M HCl	<5	<5
5%-ный раствор тиомочевины в 0.01 M HCl	100	100
1%-ный раствор аммиака	100	100

* Условия сорбции: статический режим, 0.7 M HCl; 0.6 M NaCl; 20 °C; $m = 0.05$ г; $V = 10$ мл; $C_M = 5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹.

** Условия десорбции: динамический режим; 20 °C; $m = 0.4$ г; $V_{\text{элюент}} = 10$ мл.

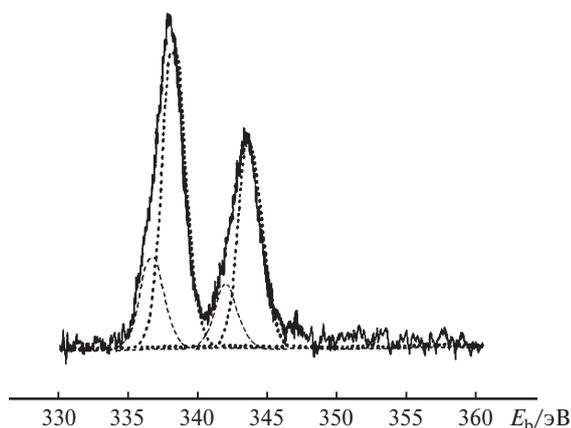


Рис. 1. Зарегистрированные методом РФЭС спектры Pd3d для образца сорбента S5, насыщенного ионами палладия(II).

ионами палладия(II), видно, что состояние палладия в образце характеризуется спин-орбитальным дублетом Pd3d_{5/2}—Pd3d_{3/2}, в котором каждая линия состоит из двух компонент с энергиями связи 336.9 и 338.4 эВ для Pd3d_{5/2} или 342.0 и 343.7 эВ для Pd3d_{3/2}. Величины энергий связи для палладия в целом соответствуют степени его окисления +2,²³ а регистрация двух компонент указывает на присутствие двух форм комплексов палладия с различным лигандным окружением²⁴. Содержание палладия, хлора и серы в образце составляет 0.48, 0.96 и 0.64 ат. % соответственно, что отвечает среднему отношению Pd : Cl в образующихся комплексах, равному 1 : 2.

Состав образующихся на поверхности комплексов палладия(II) можно также определить на основе изотерм сорбции. Для сорбента S5 изотерма сорбции имеет вид кривой с насыщением (рис. 2), максимальное количество сорбированных ионов палладия(II) вдвое меньше количества привитых лигандов, что указывает на образование комплексов с Pd : L = 1 : 2, где L — привитый лиганд. При изучении сорбента S2

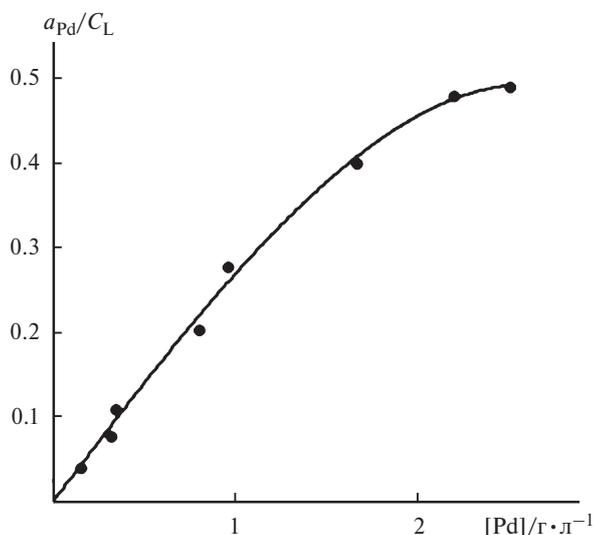


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов Pd^{II} на сорбенте S5; 0.1 M HCl + 1 M NaCl, 20 °C; C_L — количество привитых лигандов.

мы ограничились определением его сорбционной емкости при избытке ионов палладия(II). Она составила 0.10 ммоль · г⁻¹, что в пределах погрешности эксперимента согласуется с количеством привитых молекул дитиакраун-эфира. Таким образом, в этом случае на поверхности образуются комплексы с Pd : L = 1 : 1.

При анализе данных по сорбции ионов палладия(II) сорбентом с привитым дитиакраун-эфиром необходимо учитывать возможность связывания иона металла с атомом азота, входящим в состав спейсера. Известно, что кремнеземы с привитыми азотсодержащими группами эффективно сорбируют ионы платиновых металлов в кислых средах по механизму анионного обмена или комплексообразования^{25,26}. Это подтверждают и полученные нами данные для модельного сорбента S3 (рис. 3), сопоставимого по сорбционной способности с сорбентом S2. Однако ацилирование сорбента S3 практически полностью подавляет сорбцию ионов палладия(II) (см. рис. 3). По аналогии мы можем достаточно уверенно предполагать, что сорбция палладия(II) на ацилированном сорбенте S2 обусловлена исключительно взаимодействием с фрагментом дитиакраун-эфира.

В данной работе мы не ставили перед собой задачи оптимизировать условия извлечения палладия(II) из раствора и его отделения от ионов сопутствующих металлов, поэтому сравнение сорбционных свойств сорбентов проводили при фиксированных значениях кислотности раствора и концентрации хлорид-ионов. Как следует из данных таблицы 1, сорбент S5 по сравнению с сорбентом S2 обладает даже несколько лучшими сорбционными свойствами с точки зрения как эффективности сорбции, так и ее селективности.

Ключевой стадией в сорбционных процессах выделения и разделения платиновых металлов служит стадия элюирования, зачастую именно здесь проявляются принципиальные различия между сорбентами.

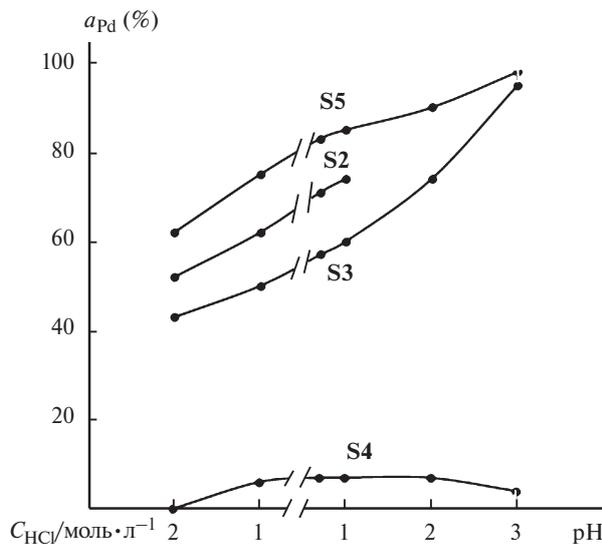


Рис. 3. Зависимости сорбции ионов Pd^{II} (a_{Pd}) на сорбентах S2—S5 от кислотности раствора; 1 M NaCl, 20 °C, m_{Pd} = 40 мкг, m_{sorb} = 0.1 г, V = 15 мл.

Как видно из данных таблицы 1, по этим параметрам изученные нами сорбенты S2 и S5 идентичны. Количественная десорбция достигается при использовании раствора тиомочевина в HCl или раствора аммиака. Очевидно, что десорбция при этом обусловлена образованием прочных комплексов палладия(II) с элюирующим агентом:



где L — привитый лиганд, дитиакраун-эфир ($x = 1$) или поданд ($x = 2$); E — элюент, тиомочевина или аммиак.

Таким образом, свойства линейных серосодержащих лигандов, закрепленных на поверхности твердого носителя на расстоянии, достаточно близком для совместной координации иона Pd^{II}, идентичны свойствам аналогичных макроциклических лигандов. В случае закрепленных дитиакраун-эфиров макроциклический эффект если и проявляется, то не вносит сколько-нибудь существенного вклада в сорбционное связывание ионов палладия(II). Этот вывод имеет принципиальное значение для создания селективных сорбентов платиновых металлов, так как синтез сорбентов с привитыми линейными лигандами несопоставимо проще (и дешевле) синтеза сорбентов с привитыми макроциклическими соединениями.

Изученный в работе сорбент с привитым к поверхности кремнезема ди(гидроксиэтил)сульфидом можно рекомендовать для селективного извлечения палладия(II) из растворов, содержащих ионы платины, родия и сопутствующих неблагородных металлов.

Список литературы

1. *Макроциклические соединения в аналитической химии*, под ред. Ю. А. Золотова, Н. М. Кузьмина, Наука, Москва, 1993, 318 с. [*Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*, Ed. Yu. A. Zolotov, Wiley, New York, 1997, 424 pp.].
2. S. M. Khopkar, in *Analytical Chemistry of Macrocyclic and Supramolecular Compounds*, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg, 2002, p. 298.
3. R. M. Izatt, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1997, **29**, No. 3—4, 197.
4. R. M. Izatt, S. R. Izatt, N. E. Izatt, K. E. Krakowiak, R. L. Bruening, L. Navarro, *Green Chem.*, 2015, **17**, 2236.
5. G. Khayatian, S. Hassanpoor, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2012, **73**, 151.
6. Г. В. Эрлих, Г. В. Лисичкин, *Журн. общ. химии*, 2017, **87**, 1001 [H. V. Ehrlich, G. V. Lisichkin, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2017, **87**, 1220].
7. H. V. Ehrlich, T. M. Buslaeva, T. A. Maryutina, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 2017, **62**, 1797.

8. J. P. Danks, N. R. Champness, M. Schroeder, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **174**, 417.
9. А. В. Хорошутин, А. В. Анисимов, *Росс. хим. журн.*, 2005, **49**, No. 6, 47 [*J. Mendeleev Chem. (Engl. Transl.)*, 2005, **49**, No. 6].
10. A. J. Blake, R. O. Gould, C. Radek, M. Schroeder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 4045.
11. H.-J. Drexler, I. Starke, M. Grotjahn, E. Kleinpeter, H.-J. Holdt, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **317**, 133.
12. B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 785.
13. S. N. Dmitrieva, N. I. Sidorenko, A. I. Vedernikov, N. A. Kurchavov, L. G. Kuz'mina, T. M. Buslaeva, S. S. Basok, A. K. Buryak, J. A. K. Howard, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2009, **19**, 21.
14. *Supramolecular Chemistry at Surfaces*, Ed. D. B. Amabilino, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2016, 518 pp.
15. Пат. РФ № 2354448, опубл. 10.05.2009; *Бюл. изобрет.*, 2009, № 13.
16. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы*, под ред. И. И. Черняева, Наука, Москва, 1964, 340 с.
17. О. А. Федорова, А. И. Ведерников, О. В. Ешеулова, П. В. Цапенко, Ю. В. Першина, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2000, 1881 [O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, O. V. Yescheulova, P. V. Tsapenko, Yu. V. Pershina, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2000, **49**, 1853].
18. О. А. Федорова, А. И. Ведерников, О. В. Ешеулова, Ю. В. Першина, П. В. Tsapenko, S. P. Gromov, *Synth. Commun.*, 2002, **32**, 1909.
19. *Химия привитых поверхностных соединений*, под ред. Г. В. Лисичкина, Физматлит, Москва, 2003, 592 с.
20. J. F. Biernat, P. Konieczka, B. J. Tarbet, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Sep. Purif. Methods*, 1994, **23**, No. 2, 77.
21. Н. Н. Власова, Е. Н. Оборина, О. Ю. Григорьева, М. Г. Воронков, *Успехи химии*, 2013, **82**, 449 [N. N. Vlasova, E. N. Oborina, O. Yu. Grigoryeva, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, **82**, 449].
22. *Аналитическая химия металлов платиновой группы*, под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова, изд. 2-е, стереотипное, Ком Книга, Москва, 2005, 592 с.
23. А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов, *Росс. хим. журн.*, 2006, **50**, No. 4, 140 [*Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.)*, 2006, **50**, No. 4].
24. A. I. Boronin, E. M. Slavinskaya, I. G. Danilova, R. V. Gulyaev, Y. I. Amosov, P. A. Kuznetsov, I. A. Polukhina, S. V. Koscheev, V. I. Zaikovskii, A. S. Noskov, *Catal. Today*, 2009, **144**, 201.
25. Т. И. Тихомирова, В. И. Fadeeva, G. V. Kudryavtsev, P. N. Nesterenko, V. M. Ivanov, A. T. Savichev, N. S. Smirnova, *Talanta*, 1991, **38**, 267.
26. J. Kramer, W. L. Driessen, K. R. Koch, J. Reedijk, *Sep. Sci. Technol.*, 2004, **39**, 63.

Поступила в редакцию 18 декабря 2017;
после доработки — 12 февраля 2018;
принята к публикации 5 апреля 2018