

УДК 638.162+ 547.466.23+66.096.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА $\text{Cu}^{2+}$ С L-АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2024 г. Г. Б. Эшова<sup>а, \*</sup>, Д. А. Давлатшоева<sup>б</sup>, Ф. Мираминзода<sup>а</sup>, М. Рахимова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Научно-исследовательский институт ТНУ, Душанбе 734025, Таджикистан

<sup>б</sup>Таджикский национальный университет, ТНУ, Душанбе 734025, Таджикистан

\*e-mail: eshova81@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023

После доработки 26.10.2023

Принята к публикации 30.10.2023

Исследован процесс комплексообразования в гетерогенной системе  $\text{Cu}(\text{Hg})\text{-Cu}(\text{II})\text{-L-Ala-H}_2\text{O}$  классическим методом окислительного потенциала Кларка–Никольского при температуре 298.15 К при ионной силе раствора 1.0 моль/л. Установлено, что в этой системе образуются следующие координационные соединения:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ;  $[\text{CuHL}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ;  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ;  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ;  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . Процесс комплексообразования протекает в достаточно широком интервале от pH 1.0 до 8.8. Методом последовательного приближения (итерации) окислительной функции рассчитаны константы образования комплексов, определены области их доминирования, максимальные степени накопления, построены диаграммы их распределения от pH.

**Ключевые слова:** ЭДС, комплексы, медь(II), L-аланин, итерация, константы образования, мольные доли, области существования, диаграммы распределения.

DOI: 10.31857/S0044453724040055, EDN: QFGMNZ

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время успешно развивается биокоординационная химия, которая изучает взаимодействие между биологически активными «металлами жизни» и активными лигандами, например аминокислотами и пептидами. Аминокислоты широко используются как пищевые добавки, компоненты кормов для животных, лекарственные средства.

Наибольшее биологическое значение имеют  $\alpha$ -аминокислоты. Они представляют собой структурные элементы многих природных соединений, главным образом белков. L-аланин представляет собой заменимую аминокислоту, играет большую роль в обмене азотистых соединений, участвует в стабилизации структуры за счет гидрофобных взаимодействий, формировании L-спирали. Соединения аминокислот с металлами представляют интерес с точки

зрения их возможного биологического значения и применения в медицинских целях. Значения характеризующие кислотные свойства карбоксильной группы аланина –  $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.34$ ; характеризующие кислотность аминогруппы –  $\text{p}K_{\text{a}2} = 9.60$ , изоэлектрическая точка (pH) – 6.11 [1, 2].

Медь имеет весьма богатую координационную химию. Синтезированные комплексы меди известны в степенях окисления от 0 до +4. Медь – важная составная часть металлопротеидов, регулирующих окислительно-восстановительные реакции клеточного дыхания. Показано, что комплексные соединения меди с аминокислотами обладают значительно большей биологической доступностью, чем неорганические соли меди [3, 4].

В настоящей работе процессы комплексообразования в системе  $\text{Cu}(\text{Hg})\text{-Cu}(\text{II})\text{-L-Ala-H}_2\text{O}$

изучены методом оксрeдметрии при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0 моль/л (NaNO<sub>3</sub>).

Этот метод является высокочувствительным, недорогим и простым в выполнении эксперимента. Поэтому с его использованием изучены процессы комплексообразования переходных металлов в водных растворах карбоновых кислот и аминокислот при различных концентрационных параметрах [5, 6].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> марки «х.ч.», NaNO<sub>3</sub> марки «ч.д.а.», HNO<sub>3</sub> готовился из фиксанала. Аланин марки «ч.д.а.» применялся без дополнительной очистки. Концентрация гидроксида натрия определялась методом прямого титрования 0.1 М раствором соляной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина [7].

Рабочий медный электрод был приготовлен из меди марки «ос.ч.». Концентрацию раствора нитрата меди(II) устанавливали йодометрическим методом [8].

Для проведения оксрeдметрических измерений были использованы гальванические элементы, составленные сочетанием трех электродов:

- 1) медный амальгмированный – электрод первого рода и насыщенный хлорсеребряный – электрод второго рода для измерения ЭДС-цепи;
- 2) насыщенный хлорсеребряный – стеклянный для измерения рН среды.

Постоянство ионной силы достигалась добавлением рассчитанных количеств нитрата натрия и гидроксида натрия.

Первый раствор готовился следующим образом: добавлялись в 25 мл колбы определенные количества растворов L-аланина, нитрата меди(II), нитрата натрия и до метки водой. Таким же способом готовился второй рабочий раствор, отличающийся от первого тем, что в данном растворе добавлялось рассчитанное количество нитрата натрия и гидроксида натрия, т.е. по значению рН согласно формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2). \quad (1)$$

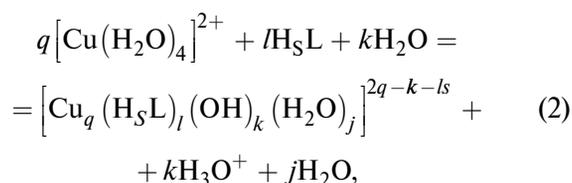
Ионная сила рассчитывалась согласно уравнению (1). Затем, титруя первый раствор, вторым измерялись значения  $E$  гальванического элемента. Равновесным значением  $E$  считалось то, которое не изменялось в течение 2–3 минут.

Для амальгмирования поверхность медного электрода шлифовалась тонкой наждачной бумагой, промывалась дистиллированной водой. Подготовленная таким образом поверхность медного электрода амальгмировалась погружением его на некоторое время в чистую ртуть, находящуюся в сосуде. Оставшиеся на медной пластинке капли ртути растирали фильтровальной бумагой до тех пор, пока амальгама меди не покрывала равномерно всю поверхность. Ртуть, применяемая для амальгмирования, периодически очищалась методом фильтрации и декантации 0.5 %-ной азотной кислотой и водой.

Калибровка медного электрода с целью проверки его подчинения уравнению Нернста заключается в измерении ЭДС первого гальванического элемента в серии растворов, содержащих нитрат меди(II) различной концентрации.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

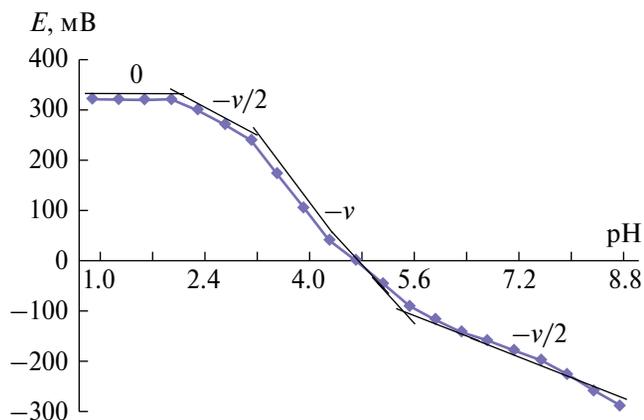
Реакцию комплексообразования меди (II) со всеми формами аланина с учетом гидролиза можно представить уравнением:



где  $q$  – ядерность комплексов меди(II),  $l$  – число лигандов ( $\text{L}^-$ ),  $k$  – число координированных  $\text{OH}^-$ -групп,  $j$  – число координированных молекул воды,  $s$  – число протонов в комплексе.

С учетом уравнения (2) и выражения констант равновесия уравнение электродвижущей силы для гальванического элемента имеет вид [9]:

$$E = E^0 + \frac{v}{2} \lg C_{0x} + \frac{v}{2} \lg \sum_{q=1}^2 \sum_{s=0}^2 \sum_{l=0}^2 \sum_{k=0}^2 q \beta_{qslk}^q \times \\ \times G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} \left[ \text{H}_s \text{L}^n \right]^{\frac{1}{q}} h^{-\frac{k}{q}}, \quad (3)$$



**Рис. 1.** Зависимости ЭДС ( $E$ , мВ) системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O от pH при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0;  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$ ,  $C_L = 0.01$  моль/л.

где  $C_{\text{ox}}$  – концентрация восстановленной формы,  $q$  – число атомов окисленной формы,  $s$  – число водородных ионов,  $l$  – число атомов лиганда,  $k$  – число гидроксильных групп,  $H$  – обозначение атома водорода,  $L$  – обозначение лиганда,  $n$  – степени ионизации лиганда,  $G_{qslk}$  – равновесная концентрация координационного соединения;  $\beta_{qslk}$  – константа образования этих соединений;  $h$  – активность ионов водорода,  $v = 2.303RT/F$  (25 °C,  $v = 59$  мВ).

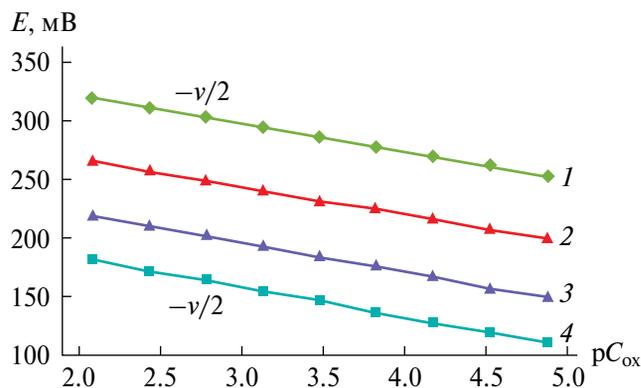
В соответствии с методикой экспериментов [10, 11] вначале были получены зависимости ЭДС ( $E$ , мВ) системы от pH (рис. 1).

Частная производная зависимости ЭДС–pH будет иметь вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}}\right)_{\text{p}C_{\text{ox}}, \text{p}C_L} = -\frac{v}{2} \left(\frac{sl+k}{q}\right). \quad (4)$$

Согласно теории метода оксредметрии [11], последовательное формирование линейных участков с тангенсами углов наклона, равными 0,  $-v/2$ ,  $-v$ ,  $-v/2$ , свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании Cu(II). Зависимость ЭДС ( $E$ , мВ) системы от pH показала, что процесс комплексообразования протекает ступенчато в очень широком интервале pH – от 1.0 до 8.8.

Ядерность ( $q$ ) образующегося координационного соединения устанавливалась из анализа экспериментальной зависимости ЭДС ( $E$ , мВ) гальванического элемента от показателя



**Рис. 2.** Зависимости ЭДС ( $E$ , мВ) от  $\text{p}C_{\text{ox}}$  для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0;  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$ ;  $C_L = 0.01$  моль/л. Кривые относятся к pH: 1.60 (1), 3.50 (2), 5.50 (3), 8.40 (4).

концентрации ионов  $\text{Cu}^{+2}$  ( $\text{p}C_{\text{ox}} = -\lg C_{\text{Cu}^{+2}}$ ), которая представлена на рис. 2.

Угловой коэффициент данных линейных зависимостей равен  $-v/2$ . Согласно теории оксредметрии и уравнения частной производной

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{p}C_{\text{ox}}}\right)_{\text{p}C_L, \text{pH}} = -\frac{v}{2q}, \quad (5)$$

$q=1$ , следовательно, можно сделать вывод об образовании при всех значениях pH исследуемых растворов одноядерных комплексов Cu(II).

Анализ частных производных зависимости ЭДС ( $E$ , мВ) гальванического элемента от показателя концентрации аланина  $\text{p}C_L$  ( $\text{p}C_L = -\lg C_L$ ):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{p}C_L}\right)_{\text{p}C_{\text{ox}}, \text{pH}} = \frac{vsl}{2q} \quad (6)$$

позволил установить число протонированных лигандов ( $sl$ ), входящих в состав комплексов Cu(II). На экспериментальных кривых зависимости  $E$ – $\text{p}C_L$ , которые представлены на рис. 3, формируется линейный участок с тангенсом угла наклона 0. Это свидетельствует об отсутствии комплексообразования с аланином в данных концентрационных условиях.

При увеличении концентрации аланина на данных зависимостях можно выделить линейные участки с угловыми коэффициентами  $+v/2$  и  $+v$ . В соответствии с уравнением (6) при четко установленном значении  $q$  рассчитываются

**Таблица 1.** Стехиометрическая матрица равновесий системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O для комплексов Cu(II) при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0;  $C_{Cu}^{2+} = 0.001$ ,  $C_L = 0.01$  моль/л

Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров			Состав комплексов
pH	$pC_{ox}$	$pC_L$	
0	–	–	[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
– $v/2$	– $v/2$	$v/2$	[CuHL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>
– $v$	– $v/2$	$v$	[Cu(HL)(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
– $v/2$	– $v/2$	–	[Cu(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
– $v$	– $v/2$	$v$	[Cu(HL)(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

численные значения  $sl$ . Установлено, что в интервале pH 1.8÷6.0  $sl = 1$ , а при pH 8.5  $sl = 2$ . Следовательно, можно сделать вывод о вхождении во внутреннюю координационную сферу комплекса одного и двух лигандов.

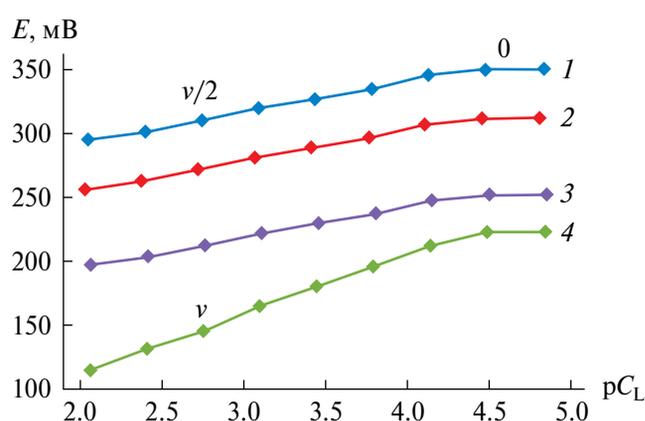
Численные значения тангенсов угла наклона экспериментальных кривых зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров составили основу стехиометрической матрицы (математической модели) имеющих в растворе равновесий (табл. 1, рис. 1–3, формулы (4)–(6)).

Полный анализ данных стехиометрической матрицы и установленных составов соединений показал формирование в изученной системе координационных соединений комплексов Cu(II).

Далее по данным стехиометрической матрицы составляется химическая модель равновесий системы с численными значениями ядерности комплексных соединений металла, числом протонов в них, количеством координированных лигандов, гидроксильных групп –  $q$ ,  $s$ ,  $l$  и  $k$  соответственно (табл. 2). Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и расчета ионных равновесий.

Для вычисления значения констант устойчивости координационных соединений в исследуемой системе, а также определения интервалов pH их существования и подтверждения составов частиц использовался метод минимизации отклонений экспериментальных значений ЭДС от рассчитываемых. При этом  $b_{qslk}$  служили параметрами.

Для этой цели вначале рассчитывали экспериментальное значение окислительной функции  $f_3^0$  по данным зависимости ЭДС от pH раствора по уравнению:



**Рис. 3.** Зависимости ЭДС ( $E$ , мВ) от  $pC_L$  для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0. Кривые относятся к pH: 1.8 (1), 3.5 (2), 6.0 (3), 8.5 (4).

$$f_3^0 = \frac{1}{C_{ox}} 10^{\frac{(E-E^0)}{v}} \quad (7)$$

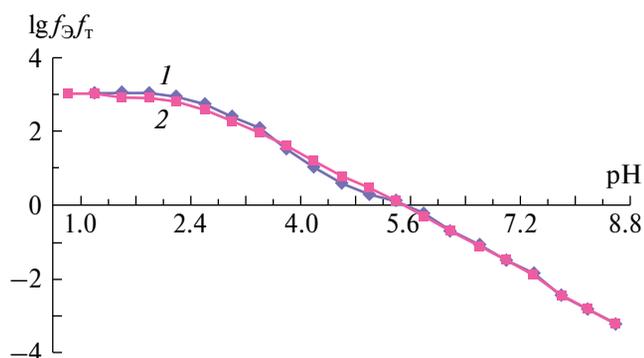
Окислительная функция  $f_3^0$  представляет собой сумму концентрации всех комплексных соединений, которые образуются в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O. Затем рассчитывали теоретическое значение окислительной функции  $f_m^0$  с учетом всех возможных составов координационных соединений.

Исходя из предложенных составов координационных соединений, выражение для  $f_m^0$  имеет вид:

$$f_T^0 = 1000h^3 / (h^3 + \beta_{1110}K_1C_{al}h_2 + \beta_{1111}K_1C_{al}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{al}^2h + \beta_{1120}K_1C_{al}h). \quad (8)$$

**Таблица 2.** Химическая модель реакций образования координационных соединений в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0;  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$ ;  $C_L = 0.01$  моль/л

Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	L <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	Состав комплексов	$b_{qslk}$	Фрагменты уравнений окислительного потенциала системы
$q$	$s$	$l$	$k$			
1	1	1	0	[CuHL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	$b_{1110}$	$\text{vlg}(h^3 + b_{1110}K_1C_{\text{al}}h^2)$
1	1	1	1	[Cu(HL)(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	$b_{1111}$	$\text{vlg}(h^3 + b_{1111}K_1C_{\text{al}}h^2)$
1	0	0	2	[Cu(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	$b_{1002}$	$\text{vlg}(h^3 + b_{1002}K_1^2C_{\text{al}}^2h)$
1	1	2	0	[Cu(HL)(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	$b_{1120}$	$\text{vlg}(h^3 + b_{1120}K_1C_{\text{al}}h)$



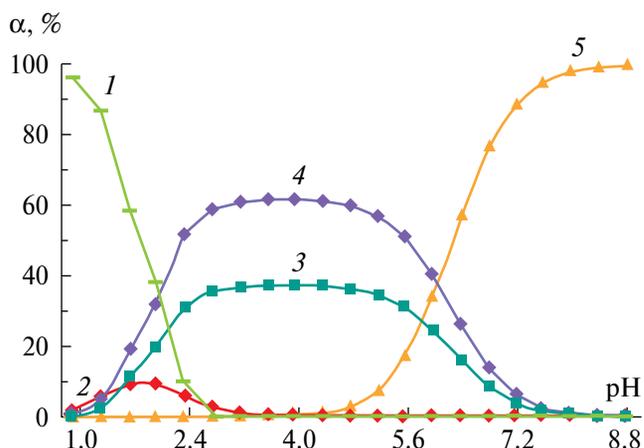
**Рис. 4.** Зависимости логарифмических значений экспериментальной  $-f_{\text{ox}}^0$  (1) и теоретической  $-f_{\text{red}}^0$  (2) окислительной функций от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 1.0;  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$ ;  $C_L = 0.01$  моль/л.

Численные значения окислительных функций представлены в табл. 3.

Зависимости логарифма теоретической и экспериментальной окислительной функции от pH (рис. 4) кривых 1 и 2, совпадение которых свидетельствует о достоверности результатов, т.е. они идентичны.

При максимальном приближении кривых зависимости  $f_{\text{ox}}^0$  и  $f_{\text{red}}^0$  от pH находятся значения констант образования, которые представлены в таблице модельных параметров (табл. 4). Все расчеты проводились на компьютере по программе Excel [12].

Обозначения: ΔpH – область существования комплексов по шкале pH,  $\text{lg}\beta_{qslk}$  – логарифм константы образования комплексов, α – максимальная степень накопления.



**Рис. 5.** Зависимости степени накопления комплексов Cu(II) от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 1.0;  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$ ;  $C_L = 0.01$  моль/л; 1 – [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, 2 – [CuHL(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, 3 – [Cu(HL)(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 4 – [Cu(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>, 5 – [Cu(HL)(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Вычисления заканчиваются определением конечного варианта мольных долей (степеней накопления) комплексных форм и построением кривой их распределения (рис. 5).

Мольные доли комплексных частиц в растворах с участием ионов окисленной  $\alpha_{qslk}^0$  формы металла вычисляются с помощью уравнения:

$$\alpha_{qslk}^0 = \frac{[M_q H_s L_l (\text{OH})_k]^{q+}}{\sum_{q=1}^1 \sum_{s=0}^1 \sum_{l=0}^2 \sum_{k=0}^2 q \beta_{qslk}^q G_{qslk}^q \left[ H_s L^{n-} \right]^{\frac{l}{q}} h^{\frac{-k}{q}}} \quad (9)$$

Из полученных расчетных данных и диаграммы распределения видно, что в сильноокислой

**Таблица 3.** Значения ЭДС, экспериментальной ( $f_3^0$ ), теоретической ( $f_T^0$ ) окислительной функций, их логарифмов в зависимости от рН для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 1.0;  $C_{Cu^{2+}} = 0.001$ ;  $C_L = 0.01$  моль/л. Значение кажущейся стандартной ЭДС ( $E^0$ ) – 320 мВ

рН	$E$ , мВ	$f_3^0$	$f_T^0$	$\lg f_3^0$	$\lg f_T^0$
1.0	320	1000	9.61E+02	3.0	3.0
1.4	320	731.82	9.29E+02	2.9	3.0
1.8	320	626.05	8.67E+02	2.8	2.9
2.0	320	535.57	7.55E+02	2.7	2.9
2.4	300	423.76	5.82E+02	2.6	2.8
2.8	272	286.83	3.78E+02	2.5	2.6
3.2	240	131.41	2.04E+02	2.1	2.3
3.6	172	70.38	9.62E+01	1.8	2.0
4.0	106	20.19	4.17E+01	1.3	1.6
4.4	40	10.81	1.73E+01	1.0	1.2
4.8	0	7.32	7.03E+00	0.9	0.8
5.2	-46	5.35	2.83E+00	0.7	0.5
5.6	-92	2.27	1.13E+00	0.4	0.1
6.0	-118	0.89	4.52E-01	-0.1	-0.3
6.4	-144	0.35	1.80E-01	-0.5	-0.7
6.8	-160	0.13	7.17E-02	-0.9	-1.1
7.2	-180	0.054	2.85E-02	-1.3	-1.5
7.6	-200	0.0096	1.13E-02	-2.0	-1.9
8.0	-228	0.0044	4.46E-03	-2.4	-2.4
8.4	-260	0.0028	1.75E-03	-2.6	-2.8
8.8	-340	0.0008	6.86E-04	-3.1	-3.2

**Таблица 4.** Модельные параметры координационных соединений системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 1.0;  $C_{Cu^{2+}} = 0.001$ ;  $C_L = 0.01$  моль/л

ΔрН	Состав комплексов	$\lg \beta_{qslk}$	$\alpha$ , %	рН
1.0–3.2	$[CuHL(H_2O)_3]^{2+}$	$2.30 \pm 0.02$	9.96	2.0
1.4–7.6	$[Cu(HL)(OH)(H_2O)_2]^+$	$0.59 \pm 0.01$	37.3	3.2
1.4–8.0	$[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$	$-4.06 \pm 0.08$	61.7	3.6
4.4–8.8	$[Cu(HL)(L)(H_2O)_2]^+$	$8.95 \pm 0.08$	99.7	8.8

области рН образуется комплекс состава  $[\text{CuHL}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  с константой образования  $2.30 \pm 0.02$ , затем формируется смешаннолигандный гидроксокомплекс состава  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . Процесс гидролиза перебивает комплексообразование с HL, поэтому доля гидроксокомплекса получается больше, чем с чистым ионом аланина, хотя константа образования мооядерного комплекса больше, чем гидрокомплекса.

Таким образом, методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучены процессы образования координационных соединений Cu(II) в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 1.0 моль/л. Показано, что процесс образования комплексных соединений происходит ступенчато, в широком интервале рН от 1.0 до 8.8. Формирование в системе комплексов состава:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ;  $[\text{CuHL}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ;  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ;  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ;  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . Составлены химические модели ионных равновесий, стехиометрическая матрица изученной системы и модельные параметры указанных комплексных соединений.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыровая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А. и др. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: в 2-х т. Том. 1. Х.: Щедра садиба плюс, 2014. С. 12–19.
2. Якубке Х.Д. Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. 456 с.
3. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. 979 с.
4. Кабиров Г.Ф., Кадыров Р.Г., Гильметдинов Б.М. Химия и биогенные свойства 3d-элементов (Mn-Zn) и их комплексонатов. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006. 112 с.
5. Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M.M. et al. // American J. of Chemistry. 2017. 7(2). P. 58. DOI: 10.5923/j.chemistry.20170702.03.
6. Эшова Г.Б., Давлатшоева Д.А., Рахимова М. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X18040207.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Пер. с франц. Лурье Ю.Ю. М.: Химия, 1965. 930 с.
8. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ: Книга вторая. Изд. 4-е, перераб. М.: Химия, 1976. 480 с.
9. Ёрмамадова С.Г. Термодинамическая характеристика реакций комплексообразования в системе Fe(III) – Fe(II) – дибазол – вода: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Душанбе, 2006. 189 с.
10. Clark W.M. Oxidation-Reduktion Potentials of Organic Systems. Baltimore, The Williams and Wilkins Company. 1960. 584 p.
11. Никольский Б.П. Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
12. Уокенбах Д. Формулы в Excel 2013. М.: Диалектика, 2019. 720 с.