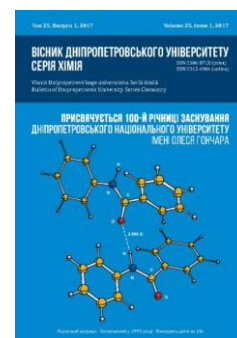




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.182.342:546.302:546.732

QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF FORMATION REACTIONS OF Co^{2+} COMPLEXES

Viktor F. Vargalyuk, Andrey O. Borschevich, Larisa V. Borschevich*, Vladimir A. Serediuk

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine

Received 20 October 2016; revised 01 June 2017; accepted 05 June 2017, available online 05 December 2017

Abstract

Based on the analysis of quantum chemical calculations results (GAMESS, density functional theory, B3LYP method) as to coordination compounds of Co^{2+} ions with H_2O , NH_3 , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , Ac^- , Ak^- generally given by $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Ln}]^{2+nx}$, it has been demonstrated that within the selected series of ligands, there is no correlation between the amount of energy of monosubstituted cobalt aqua complexes formation (ΔE) and $\text{p}K_1$, just like between the effective nuclear charge of the central atom (z^*_{Co}) and $\text{p}K_1$. According to the behavior of ΔE and z^*_{Co} , we identified two groups of ligands. The first group (OH^- , F^- , Ac^- , Ak^- , CN^- , NH_3) demonstrates logical ΔE decrease caused by the growth of z^*_{Co} . On the contrary, the second group (Cl^- , Br^- , I^-) demonstrates ΔE increase caused by the growth of z^*_{Co} . This phenomenon is explained by the change in electronegativity and polarizability of donor atoms in groups and periods of the periodic table. It is established that linear correlations given by $\lg K = A + B \cdot z^*_{\text{Co}}$ can be actualized only for complexes having ligands with similar donor atoms. Referring to the literature on stepwise complex formation of hydroxide, amine and chloride cobalt complexes in combination with z^*_{Co} calculations results, we determined A and B constants of $\lg K$, z^*_{Co} -correlations for the atoms of oxygen (30.2, -17.7); nitrogen (125.4, -69.9) and chlorine (-6.3, 5.8). The existence of the detected correlation series enables us to lean on $\lg K, z^*_m$ -dependence parameters for the fixed donor atom and to determine K_n values for various complexes with complex-based ligands using calculations and z^*_m data. This applies to complexes having central atoms of the same nature as well as simple monodentate ligands. The mentioned approach was used to calculate the stability constants for acrylate cobalt complexes ($\lg K_1 = 1.2$ и $\lg K_2 = 4.3$), which are not covered in literature.

Keywords: cobalt(II), complexe, effective nuclear charge, stability constant, correlation.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ Co^{2+}

Виктор Ф. Варгалюк, Андрей О. Борщевич, Лариса В. Борщевич*, Владимир А. Середюк

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепр, 49010, Украина

Аннотация

На основании анализа результатов квантово-химических расчетов (с использованием программного пакета GAMESS методом функционала плотности в версии B3LYP) комплексных соединений ионов Co^{2+} с H_2O , NH_3 , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Ac^- , CN^- , Ak^- общего вида $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Ln}]^{2+nx}$ показано, что результат взаимодействия их структурных слагаемых синхронно отражается на величинах эффективного заряда центрального атома (z^*_{Co}) и на величинах констант устойчивости комплексов. Это обуславливает существование линейных корреляционных зависимостей $\lg K = A + B \cdot z^*_{\text{Co}}$, параметры которых определяются природой донорных атомов лигандов. Найдены константы A и B для хлора (-6.1, 5.8), азота (125.4, -69.9) и кислорода (30.2, -17.7). Вычислены константы устойчивости комплексов Co^{2+} с акрилат-ионами, сведения по которым в литературе отсутствуют: $\lg K_1 = 1.2$ и $\lg K_2 = 4.3$.

Ключевые слова: кобальт(II), комплекс, эффективный заряд, константа устойчивости, корреляционная зависимость.

*Corresponding author: tel.: +380567768253; e-mail address: borshchevich@i.ua

© 2017 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081703

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЙ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ Co^{2+}

Віктор Ф. Варгалюк, Андрій О. Борщевич, Лариса В. Борщевич*, Володимир О. Середюк
Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

На підставі аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків (з використанням програмного пакету GAMESS методом функціоналу густини у версії B3LYP) комплексних сполук іонів Co^{2+} з H_2O , NH_3 , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Ac^- , CN^- , Ak^- загального виду $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{L}_n]^{2+nx}$ показано, що результат взаємодії їх структурних складових синхронно відображається на величинах ефективного заряду центрального атома (z^*_{Co}) і на величинах констант стійкості комплексів. Це зумовлює існування лінійних кореляційних залежностей $\lg K = A + B \cdot z^*_{\text{Co}}$, параметри яких визначаються природою донорних атомів лігандів. Знайдені константи A та B для Хлору (-6.3, 5.8), Нітрогену (125.4, -69.9) й Оксигену (30.2, -17.7). Обчислені константи стійкості комплексів Co^{2+} з акрилат-іонами, відомості про які відсутні в літературі: $\lg K_1 = 1.2$ і $\lg K_2 = 4.3$.

Ключові слова: кобальт(II), комплекс, ефективний заряд, константа стійкості, кореляційна залежність.

Введение

При исследовании водных растворов электролитов особое значение имеют сведения об ионно-молекулярных равновесиях в рассматриваемой системе. Однако, несмотря на многочисленные исследования в области химии комплексных соединений, информация об их константах устойчивости (K) во многих случаях либо отсутствует, либо имеет противоречивый характер.

В этой связи неоднократно предпринимались попытки нахождения корреляционных зависимостей между величинами K и физическими свойствами комплексов, которые можно надежно определить либо инструментально [1–5], либо расчетным путем [6–8].

Одним из параметров, который применяется при анализе и прогнозировании реакционной способности комплексных соединений в определенных типах химических процессов, в частности – в каталитических, является эффективный заряд центрального атома (z^*_M). Несмотря на известную ограниченность данного параметра, связанного с условностью выделения объема, относящегося к рассматриваемому атому в молекулярной структуре, имеются убедительные доказательства того, что изменения кинетики реакции с участием комплексных соединений четко коррелируют с изменением z^*_M при изменении состава их внутренней координационной сферы.

В то же время, в литературе мало сведений, касающихся взаимосвязи между z^*_M и таким практически важным термодинамическим параметром, как константа диссоциации комплекса K , хотя и один, и другой показатели относятся к равновесному состоянию системы. Успешной можно считать попытку выявить эмпирическую зависимость между

логарифмом константы диссоциации моногидроксидных комплексов металла (K_I) и так называемой величиной ионного потенциала, равного отношению формального заряда центрального атома (z_M) к межъядерному расстоянию «металл–донорный атом лиганда» (d) [9]. Оказалось, что такая зависимость имеет в целом линейный характер, однако на её параметры оказывает сильное влияние природа катионов. Тем не менее в пределах достаточно обширной группы катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Rh^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) стабильно работает уравнение:

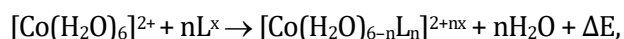
$$\ln K_I = A + B \cdot (z_M/d),$$

с параметрами $A = -19.8 \pm 1.0$ и $B = 11.0$.

Мы сочли целесообразным рассмотреть на примере одного из представителей отмеченной группы катионов, а именно – катионов Co^{2+} , взаимосвязь между z^*_M и логарифмом ступенчатых констант устойчивости для замещенных различными лигандами аквакомплексов кобальта.

Выбор в качестве объекта исследования комплексов Co^{2+} обусловлен практическим интересом к процессам выделения кобальта и его сплавов из комплексных электролитов [10–13], научно обоснованный выбор состава которых невозможен без надежных сведений об их термодинамических характеристиках [14].

В качестве второго корреляционного параметра была использована энергия реакций замещения



которую вместе с величиной z^*_M определяли на основании квантово-химических расчетов.

Методика расчета

Квантово-химическое моделирование проводилось с помощью неэмпирических методов программы GAMESS [15; 16]. Центральный атом металла описывался базисом 6-31G**, атомы лигандов базисом 6-311G [17]. Использовался метод функционала плотности DFT в версии B3LYP [18], который включает пять функционалов: обменные функционалы Becke, Slater и Hartree–Fock, а также LYP+VWN5 корреляционные функционалы. В процессе моделирования оптимизировались исследуемые ионы в окружении первой сольватной оболочки и рассчитывались энергии оптимизированных комплексов. Потом энергии уточнялись с учетом сольватации и с помощью модели поляризованного континуума PCM (Polarizable Continuum Model) [19; 20].

Так как сравнивать электронные энергии различных структур имеет смысл только при одинаковом содержании в них каждого типа атомов, то при расчете энергии комплексов с различной внутренней координационной сферой нами рассматривались системы следующего состава: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{L}_n]^{2+n\text{x}}_{\text{aq}} + n\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$. В данной структуре $(6-n)$ молекул воды непосредственно связаны с центральным атомом аквакомплекса, а остальные «n» молекул воды находятся на некотором удалении, исключая их химическое взаимодействие с ионами металла. Индекс «aq» отражает учет влияния растворителя. В качестве основных объектов рассматривались комплексы Co^{2+} с анионами Cl^- и молекулами NH_3 , для которых имеются надежные сведения обо всех ступенчатых константах устойчивости. Как вспомогательные объекты использовались комплексы с анионами уксусной (Ac^-) и акриловой (Ak^-) кислот, а также с F^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- .

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов в сочетании с экспериментальными величинами констант

устойчивости монозамещенных аквакомплексов кобальта представлены в таблице. Они ранжированы по величинам энергетического эффекта соответствующей реакции замещения. Можно отметить, что в пределах выбранной серии лигандов с различными донорными атомами не проявляется сколь-нибудь заметной корреляции между ΔE и $\text{p}K_1$, равно как и между z^*_{Co} и $\text{p}K_1$.

В то же время, рассматриваемая серия лигандов может быть разделена на две группы. В пределах первой части, в которую входят анионы OH^- , F^- , Ac^- , Ak^- , CN^- и молекула NH_3 , наблюдается закономерное уменьшение ΔE с ростом z^*_{Co} .

Вторая часть лигандов, состоящая из анионов Cl^- , Br^- , I^- характеризуется наличием такой же зависимости, однако, с противоположным угловым коэффициентом – с ростом z^*_{Co} здесь величина ΔE растет.

Отмеченное, в принципе, отражает известные представления о влиянии природы донорных атомов лигандов на свойства комплексных соединений с их участием. Атомы элементов второго периода F, O, N имеют наибольшую электроотрицательность и наименьшую поляризуемость. Поэтому лиганды на их основе ведут себя схожим образом. Переход же к элементам других более высокого порядка периодов в пределах группы выявляет соответствующие такому переходу закономерности, базирующиеся на значительном уменьшении электроотрицательности и росте поляризуемости атомов.

Влияние природы донорных атомов лигандов на свойства комплексных соединений, в частности, на константу их устойчивости, сильно ощущается даже в выявленной корреляционной $\Delta E, z^*_{\text{Co}}$ -серии OH^- – NH_3 . Об этом свидетельствует вид диаграммы $\lg K_1$ – z^*_{Co} (рис. 1). Отсюда следует, что линейные $\lg K_1, z^*_{\text{Co}}$ -зависимости могут реализовываться только для комплексов с однотипными по донорному атому лигандами.

Table

The results of quantum-chemical calculations of values z^*_{Co} and ΔE for monosubstituted cobalt aquacomplexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]^{2+x}$

Таблица

Результаты квантово-химических расчетов величин z^*_{Co} и ΔE для монозамещенных аквакомплексов кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]^{2+x}$

Ligand	OH^-	F^-	Ac^-	Ak^-	CN^-	NH_3	Cl^-	Br^-	I^-
ΔE , kJ/mol	-361	-329	-168	-155	-136	-84	-70	-60	-32
z^*_{Co}	1.455	1.530	1.621	1.634	1.661	1.735	1.562	1.527	1.459
$\lg K_1$	4.40	1.28	1.46	–	4.9	2.10	2.73	-0.13	–

*The stability constants of the complexes were taken in [21; 22]

*Константы устойчивости этих комплексов взяты из [21; 22]

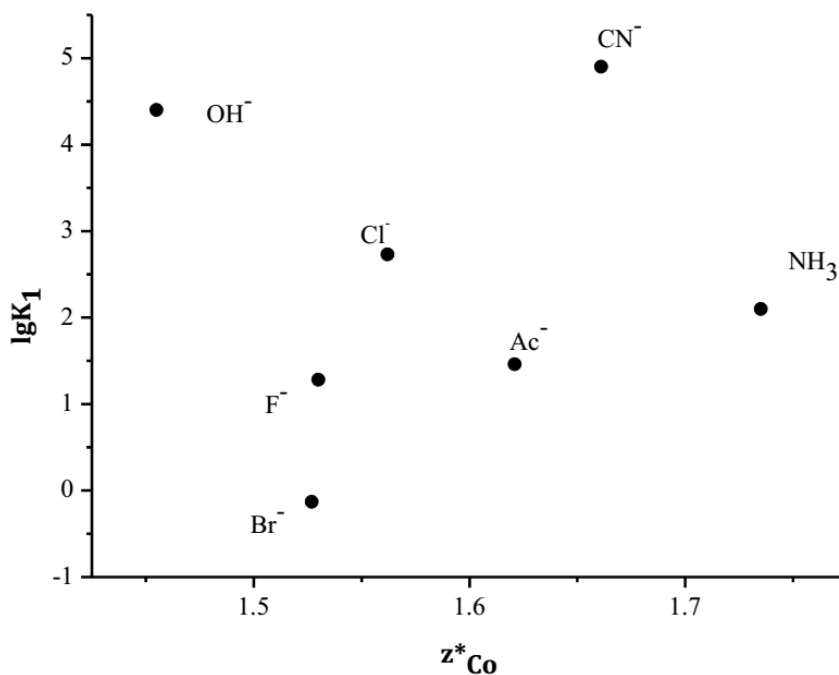


Fig. 1. $\lg K_{1,z^*Co}$ -graph for monosubstituted aquacomplexes cobalt $[Co(H_2O)_5L]^{2+x}$

Рис. 1. $\lg K_{1,z^*Co}$ -зависимость для монозамещенных аквакомплексов кобальта $[Co(H_2O)_5L]^{2+x}$

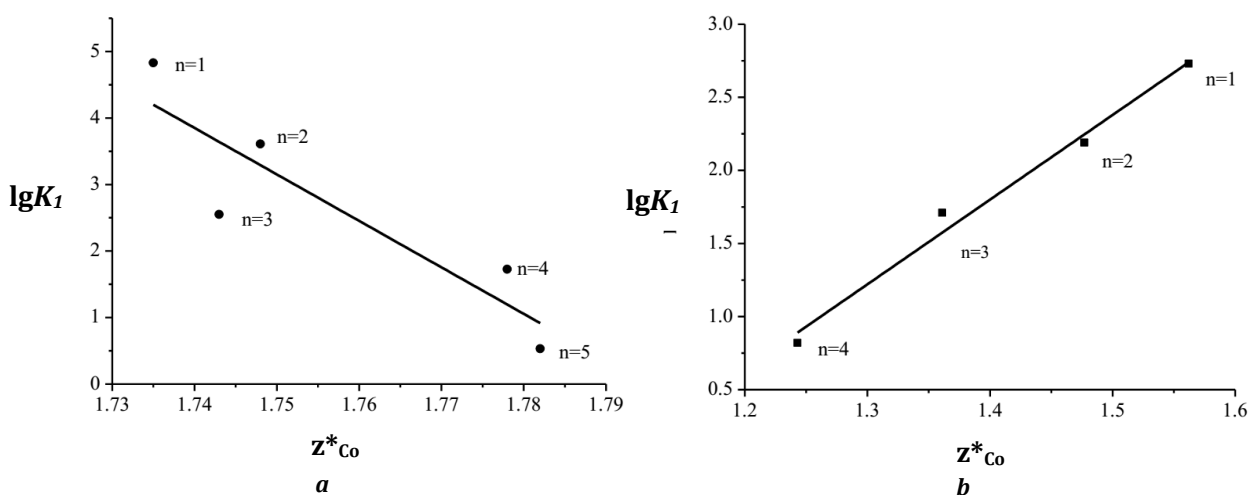


Fig. 2. $\lg K_{1,z^*Co}$ -graphics for chloride $[Co(H_2O)_{6-n}Cl_n]^{2-n}$ (a) and ammine $[Co(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n]^{2+}$ (b) complexes.

Stepwise stability constants of complexes of cobalt chloride [21] and ammine [22] were used

Рис. 2. $\lg K_{1,z^*Co}$ -Зависимости для хлоридных $[Co(H_2O)_{6-n}Cl_n]^{2-n}$ (a) и амминных $[Co(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n]^{2+}$ (b) комплексов. Исползованы ступенчатые константы устойчивости хлоридных комплексов кобальта из [21] и амминных из [22]

Демонстрируют справедливость данного утверждения графики, изображенные на рис. 2. В случае хлоридных комплексов кобальта функция $\lg K - z^*_{Co}$ четко линейная (рис. 2, a). Ее параметры, относящиеся к донорному атому хлора, равны: $A = -6.3$, $B = 5.8$.

Линейный характер, в принципе, имеет и $\lg K_{1,z^*Co}$ -зависимость для амминных комплексов кобальта. Некоторая ступенчатость этого графика, вероятно, отражает определенные структурные изменения в системе $[Co(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n]^{2+}$. Найденные из рис. 2, b корреляционные параметры для донорных атомов азота равны: $A = 125.4$, $B = -69.9$.

Наличие выявленных корреляционных серий позволяет исходя из параметров $\lg K_{1,z^*M}$ -зависимости для фиксированного типа донорного атома расчетным путем, используя сведения о z^*_M , определять величины K_n для различных комплексов с лигандами на их основе. Речь, конечно, идет о комплексах с одинаковым по природе центральным атомом, а также с несложными и монодентантными лигандами.

Мы воспользовались указанным подходом и определили параметры $\lg K_{n,z^*Co}$ -функции для атома кислорода через гидроксидные и ацетатные комплексы кобальта.

Значения A и B оказались равными 30.2 и -17.7 соответственно. Это позволило нам рассчитать логарифмы констант устойчивости акрилатных комплексов кобальта: $\lg K_1 = 1.2$ и $\lg K_2 = 4.3$, сведения о которых в литературе отсутствуют.

Выводы

Результат взаимодействия структурных слагаемых в комплексных соединениях с монодентатно связанными лигандами синхронно отражается как на величинах эффективного заряда центрального атома, так и на величинах констант устойчивости самих комплексов. Это обуславливает существование линейных корреляционных зависимостей между pK и z^*_m , характеристики которых определяются природой донорных атомов лигандов.

Библиографические ссылки

- [1] Маякова М. Н. Экспериментальное и теоретическое исследование комплексообразования Zn(II) с цефтриаксоном / М. Н. Маякова, В. Г. Алексеев // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, вып. 3. – С. 330–333. Режим доступа : <http://dx.doi.org/10.7868/S0044-457X1603017X>
- [2] Алексеев В. Г. Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование комплексообразования Ni(II) и Cu(II) с цефтазидимом / В. Г. Алексеев, Е. М. Соколова // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, вып. 4. – С. 555–558. Режим доступа : <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X16040024>
- [3] Коробейникова Е. Ю. Равновесия комплексообразования кобальта(II) и никеля(II) в водных растворах нитрилотриметилфосфоновой и дикарбоновых кислот / Е. Ю. Коробейникова, Д. А. Меркулов // Химическая физика и мезоскопия. – 2015. – Т. 17, N 1. – С. 121–125. Режим доступа : https://elibrary.ru/download/elibrary_23265280_73260323.pdf
- [4] Коробейникова Е. Ю. Исследование процессов комплексообразования кобальта(II) и никеля(II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой / Е. Ю. Коробейникова, Д. А. Меркулов // Вестн. Удмуртского ун-та. Физика и химия. – 2013. – Вып. 4. – С. 11–14. Режим доступа : http://en.vestnik.udsu.ru/files/originsl_articles/vuu_13_044_02.pdf
- [5] Гридчин С. Н. Устойчивости комплексов этилендиамин-N,N-диглутаровой кислоты с ионами цинка, кадмия, кобальта и марганца(II) / С. Н. Гридчин, В. М. Никольский, Л. Н. Толкачева // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, вып. 3. – С. 436–440. Режим доступа : <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X15030071>
- [6] Проскурин М. А. Корреляция констант устойчивости комплексных соединений, найденных при помощи термолинзовой спектрометрии / М. А. Проскурин, М. Ю. Кононец, В. В. Черныш // Вестн. Московского ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, N 1. – С. 51–57. Режим доступа : <http://chem.msu.ru/rus/vmgu/041/51.pdf>
- [7] Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / М. Х. Карапетьянц, М. Ленанд. – 2014. – 408 с.
- [8] Стецик В. В. Кореляції загальних і ступінчастих констант стійкості комплексних сполук / В. В. Стецик // Молодий вчений. – 2016. – N 4(31). – С. 298–310. Режим доступа : <http://molodyvcheny.in.ua/files-journal/2016/4/73.pdf>
- [9] Скопенко В. В. Координаційна хімія: Підручник / В. В. Скопенко, Л. І. Савранський. – К.: Либідь, 1997. – 336 с. – ISBN 5-325-00846-3
- [10] Hilda C. Kinetic study about the cobalt electro-deposition onto polycrystalline platinum / C. Hilda, L. H. Mendoza-Huizar, V. E. Reyes-Cruz, M. A. V. Rodríguez // Quim. Nova. – 2013. – Vol. 36, N 7. – P. 978–983. Way of Access : <http://doi.org/10.1590/S01004042-2013000700010>
- [11] Golgovici F. Electro-deposition of Cobalt and Cobalt-Antimony from Non-Aqueous Media Containing Ethylene Glycol / F. Golgovici, M. L. Mares, A. Cojocar / Rev. Chim. – 2014. – Vol. 65, No. 1. – P. 98–104. Way of Access : <http://www.revistadechimie.ro/pdf/GOLGOVICI-%20F.pdf%201%2014.pdf>
- [12] Mendoza-Huizar L. H. Cobalt electrodeposition onto polycrystalline gold from ammoniacal solutions / L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes // Cent. Eur. J. Chem. – 2013. – Vol 11, N 8. – P. 1381–1392. Way of Access : <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0269-5>
- [13] Liu Y. Electrochemical reduction process of Co(II) in citrate solution / Y. Liu, Zh.-J. Li, Y.-Ch. Wang, W. Wang // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2014. – N 24. – P. 876–883. Way of Access : [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63138-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63138-1)
- [14] Гапон Ю. К. Закономерности образования комплексов кобальта / Ю. К. Гапон, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. А. Ненастина // Висн. НТУ "ХПИ". – 2014. – N 51 (1093). – С. 136–140. Режим доступа : http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPI-Press/13422/1/vestnik_HPI_51_2014_Gapon_Zakonomernosti.pdf
- [15] Schmidt M. W. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, N 11. – P. 1347–1363. Way of Access : <https://doi.org/10.1002-jcc.540141112>
- [16] Szafran M. Reconsideration of solvent effects calculated by semiempirical quantum chemical methods / M. Szafran, M. M. Karelson, A. R. Katritzky [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, N 3. – P. 371–377. Way of Access : <https://doi.org/10.1002/jcc.540140312>
- [17] Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, N 2. – P. 785–790. Way of Access : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [18] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>
- [19] Cossi M. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution / M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 117. – P. 43–54. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1480445>
- [20] Cossi M. Polarizable dielectric model of solvation with inclusion of charge penetration effect / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114. – P. 5691–5701. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1354187>

- [21] Новый справочник химика и технолога. Том 7. Химическое равновесие. Свойства растворов / под ред. С. А. Симановой. – М.: Химия, 1997. – 390 с.
- [22] Sillen L. G. Stability constants of Metal ion Complexes / L. G. Sillen, A. E. Martell. – London: Chem. Soc. – 1964. – 865 p.
- ## References
- [1] Mayakova, M. N., Alekseev, V. G. (2016). Experimental and theoretical study of Zn(II) complexation with ceftriaxone. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 61(3), 314–316. doi: [10.7868/S0044457X1603017X](https://doi.org/10.7868/S0044457X1603017X)
- [2] Alekseev, V. G. (2016). Experimental study and computer modeling of Ni(II) and Cu(II) complexation with ceftazidime. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 61(4), 531–534. doi: [10.7868/S0044457X16040024](https://doi.org/10.7868/S0044457X16040024)
- [3] Korobeinikova, E. Y., Merkulov, D. A. (2015). Equilibrium of cobalt(II) and nickel(II) complex formation in aqueous solutions of nitrilotrimethylphosphonic and dicarboxylic acids. *Chemical Physics and Mesoscopys*, 17(1), 121–125. (in Russian). Retrieved from https://elibrary.ru/download/elibrary_23265280_73260323.pdf
- [4] Korobeinikova, E. Y., Merkulov, D. A. (2013). Exploring the processes of cobalt(II) and nickel(II) complex formation with nitrilotrimethylphosphonic acid. *The Bulletin of Udmurt University. Physics, Chemistry*, 4, 11–14. (in Russian). Retrieved from http://en.vestnik.udsu.ru/files/originsl_articles/vuu_13_044_02.pdf
- [5] Gridchin, S. N., Nikol'skii, V. M., Tolkacheva, L. N. (2015). Stability constants of the complexes of ethylenediamine-N,N'-diglutamic acid with zinc, cadmium, cobalt, and manganese(II) ions. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 60(3), 383–386. doi: [10.7868/S0044457X15030071](https://doi.org/10.7868/S0044457X15030071)
- [6] Proskurnin M. A., Kononets M. Yu., Chernysh V. V. (2004). Correlations of the stability constants of complexes determined by thermal lensing. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 59(1), 35–41. (in Russian). Retrieved from <http://chem.msu.ru/rus/vmgu/041/51.pdf>
- [7] Karapetyanz, M. Ch. (2014). [Methods of comparative calculation of physico-chemical properties]. Moscow, Russian Federation: Lenand (in Russian).
- [8] Stetsyk, V. V. (2016). Correlations of general and stepwise constants of coordination compounds. *Young Scientist*, 4(31), 298–310. (in Ukrainian). Retrieved from <http://molodyvcheny.in.ua/files/journal/2016/4/73.pdf>
- [9] Scopenko, V. V. (1997). [Coordination Chemistry: Textbook]. Kiev, Ukraine: Lybid (in Ukrainian).
- [10] Rios-Reyes, C. H., Hilda, C., Mendoza-Huizar, L. H., Reyes-Cruz, V. E., Rodríguez, M.-A. V. (2013). Kinetic study about the cobalt electrodeposition onto polycrystalline platinum. *Quim. Nova*, 36(7), 978–983. doi: [10.1590/S0100-40422013000700010](https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700010)
- [11] Golgovici, F., Mares, M. L., Cojocar, A. (2014). Electrodeposition of Cobalt and Cobalt-Antimony from Non-Aqueous Media Containing Ethylene Glycol. *Rev. Chim.*, 65(1), 98–104. Retrieved from <http://www.revistadechimie.ro/pdf/GOLGOVICI%20F.pdf%201%2014.pdf>
- [12] Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J., Palomar-Pardave, M. (2002). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 521, 95–106. doi: [10.2478/s11532-013-0269-5](https://doi.org/10.2478/s11532-013-0269-5)
- [13] Liu, Y., Li, Z. J., Wang, Y. Ch., Wang, W. (2014). Electrochemical reduction process of Co(II) in citrate solution. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24, 876–883. doi: [10.1016/S1003-6326\(14\)63138-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63138-1)
- [14] Gapon, Y. K., Sahnenko, N. D., Ved, M. V., Nenasitina, T. A. (2014). The rules of cobalt complexes formation // *The Bulletin of NTU «KhPI»*, 51(1093), 136–140. (in Russian). Retrieved from http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/Kh-PI-Press/13422/1/vestnik_HPI_51_2014_Gapon_Zakonomemosti.pdf
- [15] Schmidt, M. W., Baldrige, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S., Windus, T. L., Dupuis, M., Montgomery, J. A. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 14, 1347–1363. doi: [10.1002/jcc.540141112](https://doi.org/10.1002/jcc.540141112)
- [16] Szafran M., Karelson M. M., Katritzky A. R., Koput J., Zerner M. C. (1993). Reconsideration of solvent effects calculated by semiempirical quantum chemical methods. *J. Comput. Chem.* 14(3), 371–377. doi: [10.1002/jcc.540140312](https://doi.org/10.1002/jcc.540140312)
- [17] Lee, C., Yang, W., Parr, R. (1988). Development of the ColleSalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 37(2), 785–790. doi: [10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785)
- [18] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652. doi: [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913)
- [19] Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Barone, V. (2002). New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. *J. Chem. Phys.* 117, 43–54. doi: [10.1063/1.1480445](https://doi.org/10.1063/1.1480445)
- [20] Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., Barone, V. (2011). Polarizable dielectric model of solvation with inclusion of charge penetration effect. *J. Chem. Phys.* 114, 5691–5701. doi: [10.1063/1.1354187](https://doi.org/10.1063/1.1354187)
- [21] Simanova, S. A. (Ed.). (1997). [New reference book for chemists and chemical technologists. (Vol. 7)]. Moscow, Russian Federation: Chimiya. (in Russian).
- [22] Sillen, L. G., Martell, A. E. (1964). Stability constants of Metal ion Complexes. London: Chem. Soc.