

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ, СОДЕРЖАЩЕГО ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЛИГАНДЕ

© 2017 г. Л. А. Смурова¹, О. Н. Сорокина², А. Л. Коварский², *

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

*E-mail: alkogon383@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2016 г.

Получены экспериментальные данные для оценки каталитической активности хелата меди с парамагнитным лигандом $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в реакциях распада гидропероксида и диацилпероксида в апротонном растворителе хлорбензоле и этиловом спирте, способном образовывать межмолекулярные водородные связи. Наличие парамагнитных центров в лиганде не оказывает существенного влияния на каталитическую активность хелата меди в реакции с тетралилгидропероксидом и бензоилпероксидом в хлорбензоле по сравнению с другим соединением CuL_2 , не имеющим парамагнитных центров в лиганде. Установлен факт повышения каталитической активности $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в процессе реакции с пероксидом бензоила в хлорбензоле в отличие от CuL_2 , который в этой реакции полностью дезактивируется. В спектрах ЭПР хелата $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ наблюдается сигнал только нитроксильного радикала. Сигнал центрального Cu не регистрируется, т.е. в данном комплексном соединении имеет место случай ЭПР-недетектируемой меди.

Ключевые слова: металл переменной валентности, парамагнитные центры.

DOI: 10.7868/S002824211705015X

Комплексные соединения меди с органическими лигандами находят широкое применение в качестве катализаторов различных реакций, в том числе в области нефтехимического синтеза и для каталитических процессов высокотемпературного распада нефтепродуктов. Физико-химические свойства таких металлокомплексов во многом определяются лигандным окружением катиона меди. Синтезировано большое количество внутрикомплексных соединений металлов, содержащих парамагнитные центры различной природы (молекулярные ферромагнетики), систематическое обобщение которых было предпринято в [1]. В настоящее время большое количество работ в этой области посвящено разработке новых теоретических и экспериментальных подходов для изучения комплексообразования соединений Cu с парамагнитными лигандами и предполагаемой возможностью использования их в различных химических реакциях.

В работе [2] на основе координационных соединений парамагнитных ионов переходных металлов, в том числе и меди с депротонированными производными 3-имидазолинового нитроксила получено семейство молекулярных магнетиков. В комплексах с нитроксильными радикалами внутримолекулярные обменные взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных цен-

тров носят ферромагнитный характер, который подтверждается как экспериментальными, так и квантово-химическими исследованиями.

Результаты измерений магнитной восприимчивости полученных соединений свидетельствовали о сохранении парамагнитных центров лигандов при комплексообразовании и об отсутствии координации групп NO [2].

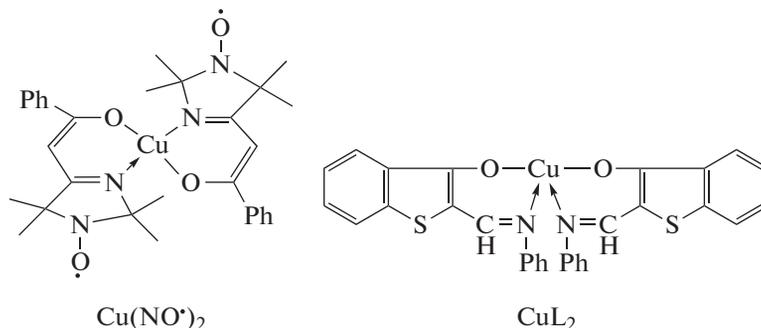
Представляло интерес использовать такого типа соединения на примере хелата меди в качестве гомогенного катализатора и сравнить каталитическую активность с другим медным хелатом, не имеющим в лиганде парамагнитных центров на примере реакции каталитического разложения пероксидов. Изучались реакции распада различных пероксидов (диацилпероксида и гидропероксида) в апротонном растворителе (хлорбензол) и растворителе, способном образовывать межмолекулярные водородные связи МВС (этиловый спирт).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ с парамагнитными центрами в лиганде предоставлено Новосибирским Институтом органической химии им. Н.М. Ворожцова РАН. Соединение CuL_2 предоставлено Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Формулы хелатов приведены ниже.

Тетралилгидропероксид (ТГП) выделяли из оксидата тетралина по известной методике [3]. Бен-

зоилпероксид (БП) – промышленный реактив, использовался без дополнительной очистки.



Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord UV-VIS. Спектры ЭПР регистрировали в Центре магнитной спектроскопии ИБХФ РАН на спектрометре “Брукер-EMX” в X-диапазоне при комнатной температуре. Мощность СВЧ поля составляла 1 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 1 Гс. Концентрацию пероксидов в ходе реакции определяли методом иодометрического титрования. Разложение пероксидов проводили в атмосфере азота особой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитическая активность $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в реакции с ПБ в хлорбензоле. На рис. 1 представлены кинетические кривые термического распада бензоилпероксида (светлые точки) и в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ и CuL_2 (темные точки) – кривые 1, 2 в хлорбензоле. Темные точки для обоих хелатов совпадают. Из рис. 1 видно отсутствие каталитического действия используемых соединений меди на термический распад ПБ, однако реакционная смесь из светло-желтой в случае $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ (окраска определяется концентрацией катализатора) в начале реакции превращается в интенсивно бордовую к моменту практически полного израсходования ПБ. В случае CuL_2 из желтой – в бесцветную в конце реакции. Стабильность используемых комплексов меди при нагревании (80°C) в хлорбензоле контролировали измерением электронных спектров поглощения, которые не менялись на протяжении всего процесса нагревания. Изменение цвета комплексов меди в присутствии ПБ свидетельствует о трансформации хромофорного окружения ионов меди (лигандов) в процессе реакции и, соответственно, о модификации катализаторов – $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{мод}}$ и $\text{CuL}_{2\text{мод}}$ предположительно за счет взаимодействия с радикальными интермедиатами, образовавшимися в результате термического гомолиза ПБ.

Бензоилпероксид используют в качестве инициатора свободно-радикальных реакций, так как он термически не устойчив и распадается по пероксидной связи $\text{O}-\text{O}$ с заметными скоростями даже при не слишком высоких температурах с промежуточным образованием неустойчивых бензоат-радикалов и достаточно стабильных для иницирования свободно-радикальных реакций фенольных радикалов [4]:



Модифицированные в результате взаимодействия с продуктами гомолиза ПБ катализаторы $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{мод}}$ и $\text{CuL}_{2\text{мод}}$ были использованы в реакции распада тетралилгидропероксида (ТГП) был введен в реакционную смесь после практически полного расходования БП) – (рис. 1, кр. 3, 5).

Начальные скорости каталитического распада ТГП в присутствии исходного и модифицированного $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ равны соответственно $W_{\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{исх}}} = 1.1 \times 10^{-4}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$, $W_{\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{мод}}} = 2.7 \times 10^{-4}$ моль $\text{л}^{-1} \text{сек}^{-1}$ (рис. 1, кривые 4, 3). Скорость реакции в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{мод}}$ практически в два раза выше чем в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{исх}}$, т.е. модифицированный комплекс меди является каталитически более активным, чем исходный, в то же время $\text{CuL}_{2\text{мод}}$ практически полностью дезактивирован (рис. 1, кр. 5). Исходный $\text{CuL}_{2\text{исх}}$ по каталитической активности в реакции распада ТГП идентичен $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_{2\text{исх}}$ (рис. 1, кр. 4). Начальные скорости реакции наиболее полно характеризуют активность катализатора в его исходной форме, поскольку далее в процессе реакции он может изменять свою каталитическую активность, подвергаясь модификации с продуктами реакции вплоть до полной потери каталитической активности.

Критерием каталитической активности гомогенных катализаторов кроме начальных скоростей можно рассматривать величину “фактора катализа” F . В данных экспериментах – это коли-

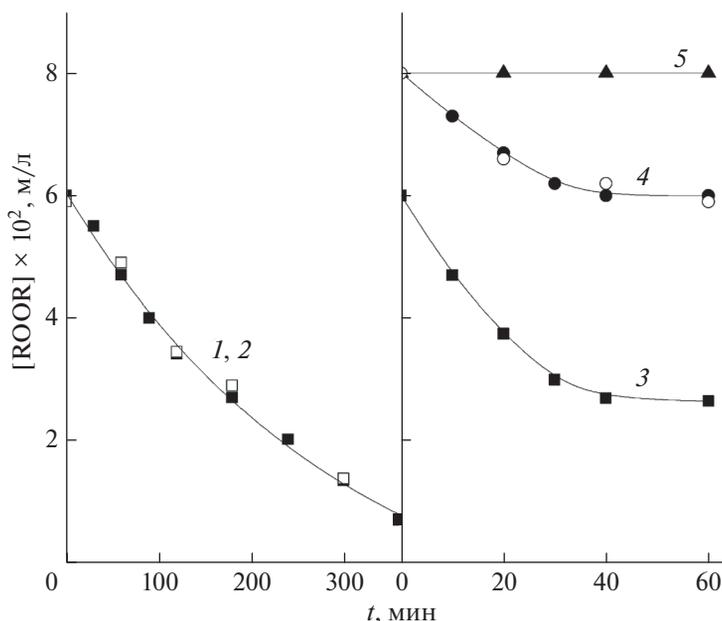


Рис. 1. Кинетические кривые распада ПБ – 1, 2. Светлые точки – термический распад ПБ. Темные точки – в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ и $\text{CuL}_{2\text{исх}}$. Кинетические кривые распада ТГП в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ – 3, $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ и $\text{CuL}_{2\text{исх}}$ – 4, и CuL_2 – 5. $[\text{Cu}] = 2 \times 10^{-4}$ моль/л. Растворитель – хлорбензол, 80°C, азот.

чество молекул гидропероксида, претерпевших распад в расчете на одну молекулу катализатора:

$$F = ([\text{ROOH}]_0 - [\text{ROOH}]_{\text{дез}}) / [\text{Cu}],$$

где $[\text{ROOH}]_{\text{дез}}$ – концентрация ТГП к моменту остановки реакции в результате полной дезактивации катализатора. “Фактор катализа” для реакций 3 и 4 (рис. 1) равен $F_3 = 320$ и $F_4 = 135$ молекул соответственно. Необходимо отметить, что величина F для оценки каталитической активности может использоваться только при условии наблюдаемого полного прекращения реакции в результате пассивации катализатора, как это имеет место в данном эксперименте.

Исходя из полученных оценок каталитической активности, можно сделать вывод о том, что модифицированный в процессе реакции термического распада $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$, по каталитической активности превосходит исходный в отличие от CuL_2 в тех же условиях.

Известно, что процесс дезактивации гомогенных катализаторов является одним из важнейших факторов, делающих применение их недостаточно эффективным. Одной из многочисленных причин дезактивации является взаимодействие соединений металлов с продуктами и свободными радикалами, образующимися в реакционной смеси. Так, например дезактивация катализатора в результате взаимодействия с RO_2^\bullet радикалами была показана для комплексных соединений ко-

бальта в независимых экспериментах, когда какие-либо другие частицы отсутствовали [5].

Таким образом, получен необычный эффект активации $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ именно в процессе реакции в хлорбензоле. Этот факт может быть обусловлен как спецификой лигандного окружения иона Cu , имеющего парамагнитные центры, так и продуктами распада именно ПБ, поскольку в реакции катализированного распада тетраилгидропероксида наблюдается дезактивация $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ на определенной глубине превращения ROOH (рис. 1, кр. 4), что свидетельствует о пассивации катализатора предположительно при взаимодействии с продуктами распада ТГП или по каким-либо другим механизмам в этой реакционной среде. Влияние природы растворителя также имеет существенное значение на проявление каталитической активности соединений металлов переменной валентности [6].

$\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в реакции с тетраилгидропероксидом и бензоилпероксидом в этиловом спирте. На рис. 2 представлены кинетические кривые термического распада ПБ (1) и в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ при разложении ТГП и ПБ – (2, 3) в этиловом спирте. Термический распад ПБ происходит с заметной скоростью, так же, как это наблюдалось и в хлорбензоле (1).

Обращает на себя внимание факт полного отсутствия реакции распада ПБ в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ (3). Возможно, это обусловлено осо-

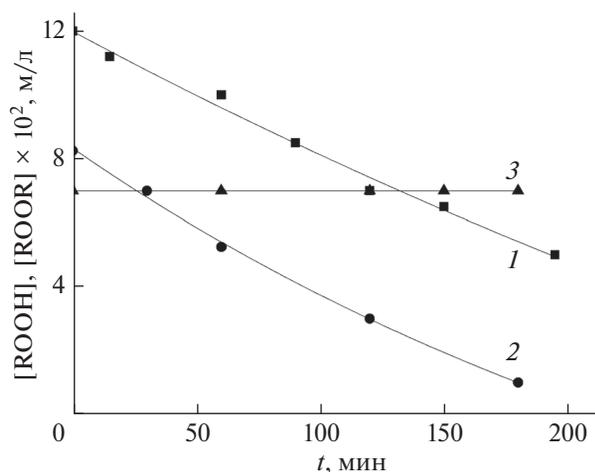


Рис. 2. Кинетические кривые термического распада ПБ – (1) и в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ – (3). (2) – распад ТГП в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$. Концентрация $[\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2] = 2 \times 10^{-4}$ моль/л. Растворитель – этиловый спирт, 60°C , азот.

бенностью термического гомолиза бензоилпероксида, который заключается в большой доле индуцированного цепного разложения [4]. Катализатор $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ может взаимодействовать со свободными радикалами, образовавшимися в результате реакции, и уменьшать вклад в индуцированный цепной распад.

В то же время реакция распада ТГП в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в этиловом спирте происходит с заметной скоростью без признаков дезактивации вплоть практически до полного разложения ТГП (рис. 2, 2). Ранее [7] при исследовании каталитической активности других комплексных соединений меди, а именно бис(ацетилацетоната) $\text{Cu}(\text{II})$ и бис(2-фенилиминометил-3-гидроксibenzo[b]тиофената) $\text{Cu}(\text{II})$ на примере распада ТГП в этиловом спирте были получены более высокие начальные скорости реакции и наблюдалось отсутствие дезактивации по сравнению с реакцией в хлорбензоле. Высокие скорости и отсутствие дезактивации в спиртовой среде объяснялось образованием тройного комплекса $[\text{Cu}^{2+} \cdots \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{ROOH}]$ и специфической ролью спирта в этом комплексе.

В случае с $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ можно также предположить образование аналогичного комплекса, которое подтверждается электронными спектрами поглощения исследуемого соединения. Исходный $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ поглощает в видимой части спектра с максимумом при 345 нм (волновое число – $29 \times 1000 \text{ см}^{-1}$, рис. 3, спектр 0). При добавлении ТГП наблюдается увеличение поглощения при той же длине волны вплоть до предельного положения полосы при достаточно большой концентрации ROOH без дальнейших изменений (рис. 3,

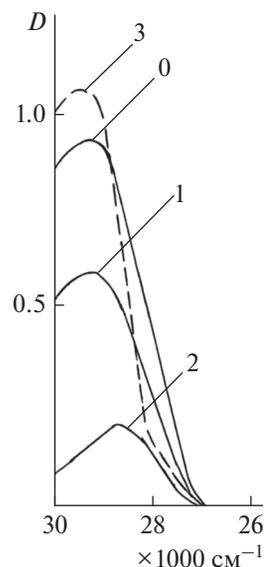


Рис. 3. Спектры поглощения $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в этиловом спирте в отсутствие (0) и в присутствии ТГП (3). Спектры 1, 2 – в присутствии ПБ записывались через определенные промежутки времени в течение 48 ч. $[\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2] = 3.3 \times 10^{-5}$ моль/л. $[\text{ТГП}] = [\text{ПБ}] = 10^{-1}$ моль/л. Температура комнатная.

спектр 3). Коэффициенты экстинкции равны: $\epsilon_{\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2} = 2.44 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2 + \text{ROOH}} = 2.88 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Такие же спектральные изменения наблюдались и в случае соединения CuI_2 в этиловом спирте с добавками гидропероксидов [7]. Известно, что молекула спирта занимает внутреннюю координационную сферу центрального иона. Такого типа комплексообразование между некоторыми металлами переменной валентности и метиловым и этиловым спиртами было исследовано и изучено методом ЯМР по парамагнитным сдвигам и уширениям линий ЯМР протонов спирта, которые обусловлены комплексообразованием этих молекул с катализатором [8].

В реакционной среде молекула ROOH может занимать следующую координационную сферу, образуя с координированной молекулой спирта супрамолекулярную структуру за счет МВС. Образованный таким образом тройной комплекс $[\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2 \cdots \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{ROOH}]$ обладает каталитической активностью без признаков дезактивации (рис. 2, 2).

Предположительно координированный центральным ионом этиловый спирт в тройном комплексе выполняет роль “изолятора”, препятствуя прямому взаимодействию центрального иона с ROOH , приводящему к потере каталитической активности за счет изменения окислительно-восстановительного потенциала иона $\text{Cu}(\text{II})$. Роль Н-связей установлена в механизме формирова-

ния тройных комплексов никеля. Авторы связывают высокую активность и устойчивость к дезактивации с формированием таких молекулярных структур за счет внутри- и межмолекулярных Н-связей [9].

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных данных можно сделать следующий вывод: наличие парамагнитных центров — стабильных нитроксильных радикалов имидазолина в молекуле $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ — не оказывает влияния на проявление каталитической активности по сравнению с другими соединениями меди, не содержащими парамагнитные частицы. Однако этот вывод касается только реакции каталитического разложения именно гидропероксидов в среде этилового спирта.

Спектральные изменения $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в присутствии БП в среде этилового спирта характеризуются очень медленным спадом полосы поглощения с небольшим смещением максимума вплоть практически до полного исчезновения поглощения $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ — (рис. 3, спектры 1, 2). Это экспериментально подтверждает изменение лигандного окружения иона меди и образование новой хромофорной системы в молекуле катализатора при взаимодействии с продуктами термического распада ПБ — радикальными интермедиатами.

Наблюдающиеся спектральные изменения связаны с кинетикой медленного взаимодействия компонентов реакции при комнатной температуре. Несомненно, что эти процессы имеют место при более высоких температурах, когда анализировать превращение катализатора практически невозможно, и доступным является только контроль за расходом пероксида. Полученный результат согласуется с полным ингибированием реакции разложения ПБ в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ при 60°C (рис. 2, 3). Это свидетельствует, во-первых, об отсутствии каталитического влияния на распад ROOR, как это было уже отмечено ранее, и, во-вторых, о существенном вкладе катализатора в долю индуцированного распада ПБ.

ЭПР-спектры $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ + ТГП. В работе регистрировали спектры ЭПР исходного $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ и претерпевшего трансформацию в результате реакции с ТГП — $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ ТГП. В спектрах двух измеряемых образцов наблюдали симметричный триплет равностоящих компонент с $a_N = 14.6$ Гс и $g = 2.00523$ (рис. 4). Этот сигнал относится к 4-фенацетилен-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксиду в лигандной части хелата (структура $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$). Такие же данные получены для этого нитроксильного радикала в свободном виде и в хелате, полученном авторами работы [2]. Сигнал центрального иона Cu не регистрируется, т.е. в данном внутрикомплексном соединении имеет место случай ЭПР-недетектируемой

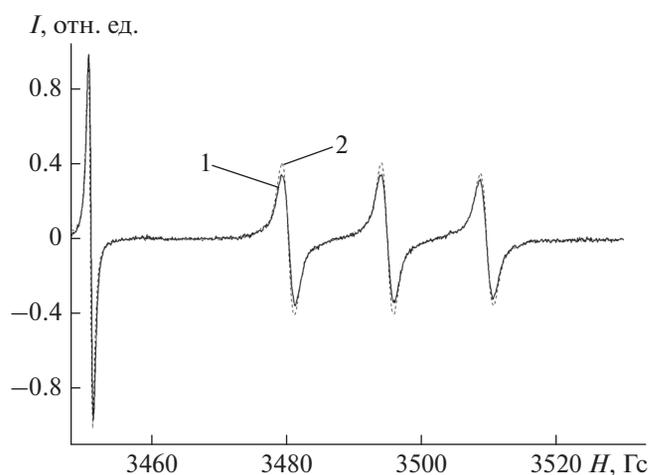


Рис. 4. Спектры ЭПР хелата $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в этиловом спирте исходного образца (1) и после реакции с ТГП (2). Концентрация $[\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2] = 8 \times 10^{-4}$ моль/л. Температура комнатная. Левая крайняя линия ЭПР принадлежит третьей линии эталона Mn^{2+} .

меди, что связано с существованием значительной доли $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в конформациях с малой константой СТВ (сверхтонкого взаимодействия).

Определяли интегральную интенсивность спектров всех образцов, величина которой пропорциональна концентрации парамагнитных центров. В качестве внешнего стандарта на амплитуду сигнала использовали порошок оксида магния с примесью ионов Mn^{2+} . Времена корреляции вращательной диффузии определяли по уравнению, полученному из теории Фрида и Френкеля в работе [10, 11]:

$$\tau = 6.65 \Delta H_{+1} ([I_{+1}/I_{-1}]^{1/2} - 1) \times 10^{-10} \text{ с, где: } \Delta H_{+1}, \text{ Гс — ширина низкопольной компоненты триплета, } I_{+1} \text{ и } I_{-1} \text{ — амплитуды линий в низких и высоких полях соответственно. Все величины и концентрация ПМЦ в относительных единицах } C_{\text{отн.}} \text{ представлены в таблице.}$$

Ошибка определения τ составляла 5%. Как следует из данных таблицы, относительная концентрация парамагнитных центров в присутствии ТГП незначительно увеличивается. Этот факт, во-первых, может быть объяснен сольватацией нитроксильных радикалов растворителем. Образование комплексов между нитроксильными радикалами и спиртами хорошо известно [12]. С другой стороны увеличение парамагнитных центров в присутствии ТГП предположительно связано с присутствием в исходном $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ остатков соответствующего гидроксил-амина, из которого был синтезирован 4-фенацетилен-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил.

Исходя из полученных методом ЭПР экспериментальных данных, можно однозначно сделать

Параметры спектров ЭПР $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ исходного образца и после реакции с ТГП

Образец	ΔH_{+1} , Гс	I_{+1}	I_{-1}	$\tau \times 10^{10}$, с	$S_{\text{отн.}}^*$
$\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$	2.0	24	22	0.58	100%
$\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2 + \text{ТГП}$	1.9	37	33	0.73	107%

* Относительную концентрацию радикалов рассчитывали по отношению амплитуд низкочастотных линий нитроксильного триплета.

вывод о том, что парамагнитные центры лиганда $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в процессе реакции с ТГП в этиловом спирте остаются неизменными. Вместе с тем наличие в лигандной части хелата ненасыщенной связи $\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$, активированной сопряжением с фенильной группой, и иминометильной связи $\text{C}=\text{N}$ предполагает возможность модификации катализатора изменением лиганда при взаимодействии именно этих групп с радикалами, образующимися в результате реакции без затрагивания парамагнитных центров.

Анализируя все экспериментальные данные, полученные в представленной работе, можно отметить следующие особенности исследуемого соединения: наличие парамагнитных центров в лиганде исходного хелата $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ практически не оказывает влияния на каталитическую активность по сравнению с исходным CuL_2 в реакции каталитического распада тетралилгидропероксида в хлорбензоле и этиловом спирте.

Отличительной особенностью является факт активации $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ в результате модификации с продуктами гомолиза дибензоилпероксида в отличие от CuL_2 , который в этих же условиях полностью дезактивируется (в хлорбензоле), а также экспериментальный факт полного ингибирования в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ реакции разложения ПБ в этиловом спирте. Сигнал центрального иона металла не регистрируется, т.е. в данном внутрикмплексном соединении имеет место случай ЭПР-недетектируемой меди. Было показано, что парамаг-

нитные центры лиганда $\text{Cu}(\text{NO}^\bullet)_2$ не затрагиваются в реакции с перекисями в среде этилового спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 5. С. 55.
2. Ларионов С.В., Овчаренко В.И., Кириченко В.Н., Мо-хосоева В.К., Володарский Л.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 1. С. 14.
3. Скибида И.П., Бродский М.Я., Гервиц Я.М. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 4. С. 885.
4. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. / Handbook of free radical initiators. Science. 2005.
5. Сырота Т.В., Гагарина А.Б. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 5. С. 657.
6. Смурова Л.А., Некипелова Т.Д. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 450.
7. Смурова Л.А., Карташева З.С. // Химическая физика. 2013. Т. 32. № 12. С. 1.
8. Свитыч Р.Б., Бучаченко А.Л., Яблонский О.П., Петухов А.А., Беляев В.А., Кобяков К.К. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 5. С. 125.
9. Dubey M., Koner R.R., Ray M. // Jnorg. Chem. 2009. V. 48. P. 9294.
10. Kuznetsov A.N., Wasserman A.M., Volkov A.U., Korst N.N. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 12. № 1. P. 103.
11. Freed J., Fraenkel G. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 103.
12. Сысоева Н.А., Пекх Т.И., Липпмаа Э.Т., Бучаченко А.Л. // Журн. Структ. Химии. 1972. Т. 13. С. 419.