

УДК 543.227:547.7/8:544.46

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ПИРИДИНОМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ© 2009 **Е.А. Малькова***, **Н.Ш. Лебедева**, **А.И. Вьюгин***Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 21 июня 2008 г.*

Методом термогравиметрического анализа были исследованы кристаллосольваты синтетического тетрафенилпорфирина и ряда его металлокомплексов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}) с пиридином. Проведен сравнительный анализ собственных термодинамических данных и литературных рентгеноструктурных сведений для пиридиновых комплексов металлтетрафенилпорфиринов. Выявлена зависимость энергетической устойчивости и структурных характеристик пиридиновых комплексов металлтетрафенилпорфиринов от природы центрального иона металла. Показано, что стабилизации пиридиновых комплексов способствует прямая направленность π -дативного взаимодействия металл—порфириновый макроцикл и увеличение остаточного положительного заряда на центральном ионе металла. Полученные значения энергии активации процессов термодеструкции комплексов металлтетрафенилпорфиринов с пиридином находятся в пределах от 230 до 330 кДж·моль⁻¹, что свидетельствует о высокой кинетической стабильности исследуемых комплексов. Установлено, что для изученных молекулярных комплексов лимитирующей стадией процесса деструкции является сама химическая реакция, а кинетические характеристики демонстрируют компенсационный эффект, что свидетельствует о схожем механизме термоокислительной деструкции изученных пиридиновых комплексов металлтетрафенилпорфиринов.

Ключевые слова: металлтетрафенилпорфирин, молекулярные комплексы, термоокислительная деструкция, термогравиметрический анализ, кинетические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические металлопорфирины (MP) широко используют в качестве высокоселективных фото- и хемосенсоров и молекулярных щупов. Последние исследования показали, что MP также перспективны в качестве чувствительных единиц в супрамолекулярных ансамблях. Большие потенциальные возможности практического использования MP обуславливают необходимость изучения способов их регенерации. Необходимые для этого литературные сведения о физико-химических свойствах молекулярных комплексов MP с различными электронодонорными лигандами являются довольно разрозненными. Работы, посвященные определению кинетических характеристик деструкции молекулярных комплексов MP, практически отсутствуют. Необходимо отметить, что исследование процессов комплексообразования MP с различными лигандами и определение взаимосвязи между структурой и свойствами комплексообразующих реагентов также является одной из наиболее актуальных задач современной химии макрогетероциклических соединений.

В связи с этим целью данной работы являлось определение влияния природы центрального иона металла порфирина на свойства молекулярных комплексов металлтетрафенилпорфиринов (MTPPhP) с электронодонорными молекулами пиридина (Py).

* E-mail: ema@isc-ras.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны синтетический симметрично замещенный тетрафенилпорфирин (H_2TPhP) и его комплексы с ионами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} ("Sigma"). Степень чистоты исследуемых веществ составляла не менее 99,98 %. Перед использованием H_2TPhP и $MTPhP$ сушили до постоянного веса в вакууме. Пиридин очищали, следуя рекомендациям [1]. Кристаллосольваты металлопорфиринов с пиридином готовили медленной кристаллизацией из насыщенных растворов.

Исследования проводили на термоаналитической установке [2]. Расчет кинетических характеристик процессов деструкции молекулярных комплексов проводили по методикам Коутса—Редферна и Сестака—Бергрена, методика расчетов подробно описана в [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты термогравиметрического исследования кристаллосольватов исследуемых порфиринов с Pu , полученные в квазиравновесных условиях (скорость нагрева составляла 0,6 град./мин [4]). H_2TPhP , $CuTPhP$ и $NiTPhP$ с Pu специфически не взаимодействуют, в то время как $MTPhP$, содержащие ионы Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , образуют с Pu устойчивые молекулярные комплексы.

Процесс удаления Pu из кристаллосольватов $CuTPhP$, $NiTPhP$ и H_2TPhP протекает в одну стадию, при этом для кристаллосольватов $CuTPhP$ и H_2TPhP изменение энтальпии при испарении пиридина в пределах погрешности совпадает с $\Delta_{исп}H$ индивидуального Pu , что свидетельствует об универсальном (неспецифическом) характере межмолекулярного взаимодействия $CuTPhP$ и H_2TPhP с Pu .

Отсутствие специфического взаимодействия между $CuTPhP$ и Pu связано с тем, что ион Cu^{2+} ($3d^9$) не только образует с порфириновым макрокольцом четыре эквивалентные σ -связи ($M \leftarrow N$), но и способен к дополнительным π -дативным взаимодействиям ($M \rightarrow \pi_N$) [5], в результате чего остаточный положительный заряд на Cu^{2+} в составе молекулы $CuTPhP$ более нейтрализован, чем, например, в случае иона Zn^{2+} . Кроме того, в случае $CuTPhP$ возрастает эффект π -электронного экранирования, так как π -электронная плотность увеличивается за счет дативного взаимодействия $M \rightarrow \pi_N$, что также приводит к уменьшению координационной способности $CuTPhP$.

Процесс удаления Pu из кристаллосольвата $NiTPhP$ также протекает в одну стадию, однако при этом $\Delta_{исп}H$ при испарении Pu несколько превышает аналогичную характеристику индиви-

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики исследованных пиридиновых комплексов металлотетрафенилпорфиринов

MTPhP*	Состав	$T_{дес}^{**}$, °C	$\Delta_{исп}H^{***}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{сол}H$, кДж·моль ⁻¹
ZnTPhP	1:1	155	71	-35,44
CoTPhP	1:2	90	60	-24,44
	1:1	121	87	-51,14
AcFeTPhP	1:2	103	67	-62,88
AcMnTPhP	1:2	131	98	-124,88

* H_2TPhP , $CuTPhP$ и $NiTPhP$ с пиридином специфически не взаимодействуют. $\Delta_{сол}H = -n(\Delta_{исп}H - \Delta_{исп}H^0)$, где n — число молекул растворителя, специфически взаимодействующих с $MTPhP$; $\Delta_{исп}H$ — изменение энтальпии при испарении растворителя из соответствующего кристаллосольвата; $\Delta_{исп}H^0$ — изменение энтальпии индивидуального растворителя.

** Погрешность $T_{дес} \pm 2-4$ °C.

*** Погрешность $\Delta_{исп}H \pm 1,5-8$ кДж·моль⁻¹.

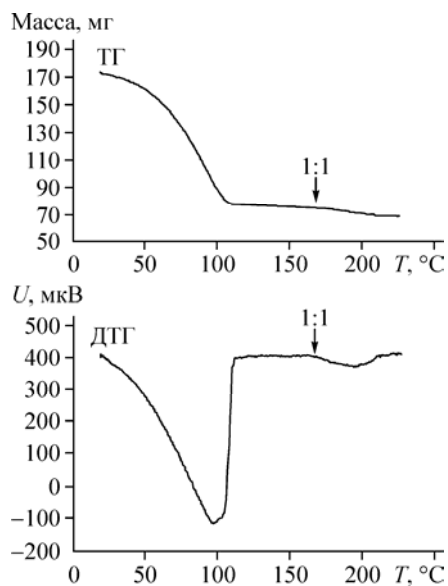


Рис. 1. Термограмма кристаллосольвата ZnTPhP с пиридином

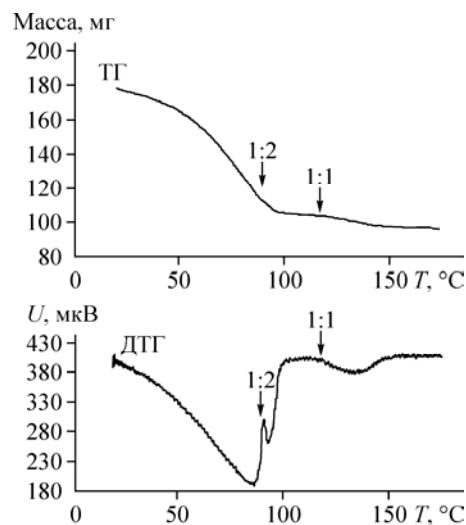


Рис. 2. Термограмма кристаллосольвата CoTPhP с пиридином

дуального растворителя ($49 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для кристаллосольвата; $35,56^{T_{\text{кип}}} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $40,40^{298\text{K}} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для Py) [6]. Наличие H_2TPhP и CuTPhP практически не сказывается на температурном интервале процесса испарения Py ($T_{\text{кон}} = (\text{Py}) 77^\circ\text{C}$ (кристаллосольваты H_2TPhP), 81°C (кристаллосольваты CuTPhP), в то время как десольватация кристаллосольвата NiTPhP требует гораздо больших энергетических затрат ($T_{\text{кон}} = 94^\circ\text{C}$). Состав кристаллосольвата NiTPhP с Py при 69°C соответствует 1:2 ($\text{NiTPhP}:\text{2Py}$). Выделить указанный комплекс в индивидуальном состоянии не представляется возможным, так как он характеризуется очень низкой энергетической устойчивостью и существует только в растворах.

Согласно [7, 8] Ni^{2+} может существовать в низкоспиновом ($S = 0$) или высокоспиновом ($S = 1$) состоянии. В квадратно-планарной конфигурации, типичной для металлопорфирина, не содержащего аксиальных лигандов, восемь d -электронов расположены на четырех низкоэнергетических d -орбиталях, и Ni^{2+} является низкоспиновым и диамагнитным ($S = 0$). Расстояние от Ni до атомов азота реакционного центра (Ni—N) в низкоспиновых комплексах колеблется от 1,87 до 1,96 Å в зависимости от конформации макроцикла. Наименьшее расстояние соответствует менее искаженным макроциклам [7, 8]. Наличие двух аксиальных лигандов изменяет электронную конфигурацию иона Ni^{2+} на высокоспиновую ($S = 1$), при которой орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} заняты. Орбиталь d_{z^2} заполняется n -электронами координируемых лигандов, что приводит к увеличению расстояния Ni—N до 2,13—2,28 Å [7]. В научной литературе неоднократно сообщалось об образовании пиридиновых комплексов с Ni(II)порфиринами. В частности, в [9] сообщалось об образовании слабых монопиридиновых комплексов NiTPhP в органических растворителях с константами устойчивости, не превышающими $200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. В случае MTPhP , содержащих ионы Zn^{2+} и Co^{2+} , удаление Py из кристаллосольватов происходит иным образом.

На рис. 1 представлена типичная термограмма кристаллосольвата ZnTPhP с Py. Удаление Py из кристаллосольвата протекает в два этапа. На первом этапе (до 115°C) удаляются универсально сольватирующие молекулы Py. При достижении температуры 155°C происходит разрушение специфического комплекса ZnTPhP с Py состава 1:1. Четкий стехиометрический состав, высокая температура деструкции и изменение энтальпии, существенно превышающее значение $\Delta_{\text{исп}}H$ чистого пиридина, свидетельствуют о том, что образованный комплекс по своей природе не является комплексом внедрения.

Zn^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^{10}$ и не участвует в π -дативных взаимодействиях ни с порфириновым макрокольцом, ни с аксиально координированным лигандом. Координационная способность иона цинка молекулы ZnTPhP связана с наличием некомпенсированного положительного заряда на ионе цинка, обусловленного конформационной жесткостью тетрафенилпорфирина [10], поэтому основной вклад в образование молекулярного комплекса ZnTPhP·Py вносит преимущественно электростатическая составляющая взаимодействия $Zn^{2+} \leftarrow Py$.

Рентгеноструктурные данные [11] подтверждают формирование монолигандного комплекса ZnTPhP с пиридином. Согласно [11], при координации молекулы Py ион Zn^{2+} выходит из плоскости макроцикла. Вероятно, поэтому в случае ZnTPhP затруднено формирование бипиридинового комплекса, так как для присоединения второй молекулы пиридина необходимы дополнительные энергетические затраты для введения центрального иона цинка обратно в плоскость порфиринового кольца.

Процесс десольватации кристаллосольватов CoTPhP протекает в три этапа (рис. 2.). На первом (20—90 °С) удаляются молекулы растворителя, универсально сольватирующие CoTPhP, на втором этапе (90—120 °С), судя по мольному соотношению, протекает процесс $CoTPhP \cdot 2Py \rightarrow CoTPhP \cdot Py + Py \uparrow$. Полная десольватация CoTPhP реализуется на третьем этапе. По полученным значениям $\Delta_{исп}H$ можно заключить, что CoTPhP с пиридином образует устойчивый монопиридиновый комплекс, характеризующийся высокой энергетической и термической стабильностью, в то время как вторая молекула пиридина, удаляющаяся из кристаллосольвата при температуре 90 °С, является лишь слабо ориентированной. Такое поведение объясняется электронной конфигурацией иона Co^{2+} . Ион Co^{2+} ($3d^7$) образует с макроциклическим лигандом октаэдрические d^2sp^3 -комплексы, но из-за стерического несоответствия объему реакционной полости [12] не способен участвовать в π -дативных взаимодействиях с порфириновым макроциклом. Сравнение величин $\Delta_{исп}H$ и $\Delta_{сол}H$ Py из кристаллосольватов ZnTPhP и CoTPhP (см. табл. 1) позволяет предположить, что в случае аксиального комплекса CoTPhP с Py, кроме σ -взаимодействия $Co^{2+} \leftarrow Py$, реализуется π -дативное взаимодействие $d\pi Co^{2+} \leftarrow \pi Py$, приводящее к увеличению устойчивости пиридинового комплекса.

Рентгеноструктурные исследования кобальтпорфиринов [13—15] показывают, что ион Co^{2+} способен координировать две молекулы пиридина. Расстояние между ионом Co^{2+} и атомом азота пиридина для кобальтпорфиринов составляет от 1,958 до 1,981 Å. Для комплекса ZnTPhP·Py расстояние $Zn^{2+}—N_{Py}$ равно 2,112 Å [11]. Согласно традиционным представлениям, чем меньше длина донорно-акцепторной связи металл—лиганд, тем выше энергия связи, поэтому можно говорить о том, что рентгеноструктурные данные подтверждают вывод, сделанный по результатам термогравиметрического исследования, об увеличении устойчивости молекулярного комплекса за счет дативного взаимодействия $d\pi M^+ \leftarrow \pi Py$.

Тетрафенилпорфирины, содержащие трехзарядные ионы металла комплексообразователя, образуют с Py устойчивые молекулярные комплексы, причем десольватационная картина при переходе от двухзарядных металлов комплексообразователей к трехзарядным Fe^{3+} и Mn^{3+} в целом меняется незначительно. В случае кристаллосольватов AcFeTPhP и AcMnTPhP (Ac — CH_3COO^-) удаление Py проходит в два этапа. Второй этап, начинающийся при более высоких температурах, соответствует одновременному удалению двух специфически взаимодействующих с металлопорфиринами молекул Py. Выявленная по результатам термогравиметрического анализа энергетическая равноценность двух специфически связанных с AcFeTPhP и AcMnTPhP молекул Py согласуется с рентгеноструктурными данными [16, 17].

Как видно из табл. 1, энергетическая устойчивость бипиридиновых комплексов AcMnTPhP значительно выше, чем комплексов AcFeTPhP. Очевидно, это связано с электронной конфигурацией ионов Mn^{3+} и Fe^{3+} .

В случае AcFeTPhP на характер π -дативных взаимодействий Fe^{3+} с порфириновым циклом существенно влияет на спиновое состояние Fe^{3+} , что соответственно отражается в электронных

Кинетические характеристики деструкции исследованных молекулярных комплексов металлотетрафенилпорфиринов с пиридином

МТPhP	Состав	$T_{\text{дес}}, ^\circ\text{C}$	$E_a^*, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\ln(A)^{**}$	n	$f(\alpha)$
ZnTPhP	1:1	165	230	63,9	2	$2(1-\alpha)^{3/2}$
CoTPhP	1:2					
	1:1	125	301	89,9	2	$2(1-\alpha)^{3/2}$
AcFeTPhP	1:2	118	320	96,8	2	$2(1-\alpha)^{3/2}$
AcMnTPhP	1:2	135	330	95,4	2	$2(1-\alpha)^{3/2}$

* Погрешность $E_a \pm 8 \div 13 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

** $\ln(A) \pm 0,2 \div 0,7$.

спектрах поглощения. Согласно [18], вид ЭСП AcFeTPhP в толуоле типичен для низкоспиновых комплексов Fe(III)TPhP. Ион Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии содержит один неспаренный электрон на формально вырожденной $d\pi$ -орбитали, которая может перекрываться с заполненной $3e(\pi)$ -орбиталью порфиринового кольца, приводя к делокализации спина за счет π -дативных взаимодействий порфирина $\pi_N \leftarrow d\pi\text{Fe}^{3+}$. Обе орбитали $d\pi$ и $3e(\pi)$ являются вырожденными [19, 20], но их вырождение снимается в присутствии сильных электронодонорных лигандов. При этом $d\pi$ (обычно $3d_{z^2}$) иона Fe^{3+} комбинирует с соответствующей орбиталью σ -типа аксиального лиганда, продуцируя две молекулярные орбитали: связывающая орбиталь принимает неподеленную электронную пару координируемого лиганда, а неспаренный электрон остается на несвязывающей МО. Исследуемый электронодонорный лиганд является ароматическим, т.е. он может участвовать в π -дативных взаимодействиях. В случае низкоспиновых железо(III)порфиринов могут реализоваться две ситуации: 1) когда заполненные π -орбитали пиридина близки по энергии к соответствующим по симметрии d -орбиталям Fe^{3+} ; 2) когда вакантные π -орбитали пиридина близки по энергии к соответствующим по симметрии d -орбиталям Fe^{3+} . В первом случае реализуется прямое π -дативное взаимодействие $d\pi\text{Fe}^{3+} \leftarrow \pi\text{Py}$, во втором — обратное π -дативное взаимодействие $d\pi\text{Fe}^{3+} \rightarrow \pi\text{Py}$. Судя по многочисленным ЭПР и ЯМР [19—22] исследованиям, в бипиридиновых комплексах AcFeTPhP реализуется вторая ситуация — Py выступает в роли π -акцептора. Таким образом, Py в данном случае является конкурирующим с порфириновым макроциклом лигандом. Иная ситуация реализуется в случае AcMnTPhP. Электронная конфигурация иона $\text{Mn}^{3+} 3d^4$ подразумевает наличие прямого π -дативного взаимодействия $d\pi\text{Mn}^{3+} \leftarrow \pi$ -порфирин [23—25]. При этом π -акцепторный Py будет способствовать π -дативным взаимодействиям $d\pi\text{Mn}^{3+} \leftarrow \pi$ -порфирин, стабилизируя тем самым образующийся комплекс.

Сравнение длин связей $\text{M}^{n+}-\text{N}_{\text{Py}}$, составляющих 2,003—2,039 Å [15, 17] для FeTPhP·2Py и 2,112 Å [11] для ZnTPhP·Py, показывает, что устойчивость комплекса FeTPhP·2Py выше, чем ZnTPhP·Py, что согласуется с полученными термодинамическими сведениями.

Для определения кинетических характеристик процессов деструкции молекулярных комплексов кристаллосольваты МТPhP с Py были исследованы в неравновесных условиях (скорость нагрева составляла 5 град./мин) (табл. 2).

Следует отметить, что при увеличении скорости нагрева температурный интервал протекания реакции термического разложения молекулярных комплексов расширяется и смещается в сторону более высоких температур. Подобная зависимость температур реакций деструкции кристаллических веществ от скорости нагрева подробно рассмотрена в [26].

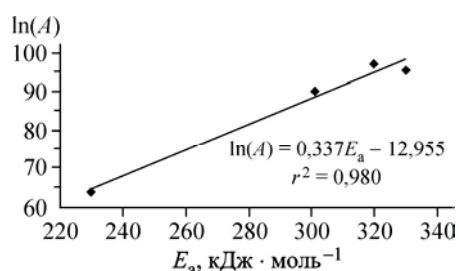


Рис. 3. Изокинетическая зависимость для исследованных комплексов

При определении кинетических характеристик процессов, проходящих в твердой фазе, для корректного анализа полученных данных необходимо учитывать, что физический смысл кинетических параметров процесса (1) (энергии активации E_a , предэкспоненциального фактора) неоднозначен и поэтому, согласно [27], "...расчеты энергии активации имеют смысл только при сравнении однотипных процессов в разных системах. Если механизм элементарного акта сравниваемых процессов одинаков, то числовое значение E_a характеризует степень затрудненности всего процесса".

Использование в данной работе для определения кинетических характеристик процесса деструкции молекулярных комплексов по результатам термогравиметрического анализа подходов, предложенных Коутсом и Редферном [28] и Сестаком и Бергрином [29], позволило определить значение энергии активации исследуемых процессов, предэкспоненциальный фактор, порядок реакции и лимитирующую стадию процесса деструкции комплексов.

Как видно из табл. 2, энергия активации процессов находится в пределах от 230 до 330 кДж·моль⁻¹, что согласуется с данными, полученными для процессов дегидратации солей и деструкции слабых пиридиновых комплексов [30—32], кроме того, для всех изученных молекулярных комплексов лимитирующей стадией процесса является сама химическая реакция



Следовательно, возможно корректное сравнение полученных кинетических характеристик для исследуемых молекулярных комплексов [27]. Видно (рис. 3), что полученные кинетические характеристики исследованных комплексов демонстрируют компенсационный эффект, т.е. описываются линейной (изокинетической) зависимостью $\ln(A) = bE_a + a$ [27] со следующими коэффициентами: $\ln(A) = 0,337E_a - 12,955$ (величина достоверности аппроксимации $r^2 = 0,980$).

Соблюдение изопараметрического соотношения свидетельствует о неизменности и схожести природы основных стадий процесса деструкции молекулярных комплексов для всех исследуемых пиридиновых комплексов МТPhP.

Построенный на основе значений энергии активации комплексов ряд кинетической устойчивости $ZnTPhP < CoTPhP < AcFeTPhP < AcMnTPhP$ совпадает с последовательностью, отражающей энергетическую устойчивость соответствующих комплексов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, совместный анализ результатов описанного в данной работе термохимического исследования молекулярных комплексов МТPhP с пиридином и литературных кристаллографических данных для соответствующих комплексов позволяет сделать вывод о том, что устойчивость молекулярных комплексов определяется величиной остаточного положительного заряда центрального иона металла и направленностью π -дативных взаимодействий иона металла с порфириновым макроциклом. Для изученных молекулярных комплексов лимитирующей стадией процесса термоокислительной деструкции является сама химическая реакция. Кинетические характеристики исследованных комплексов демонстрируют компенсационный эффект, что свидетельствует о схожем механизме термодеструкции изученных пиридиновых комплексов МТPhP.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов") и Программы организации работ молодых ученых РАН по приоритетным направлениям фундаментальных исследований № 01.02.007-00982.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайсбергер А. Органические растворители. – М.: Мир, 1976.
2. Лебедева Н.Ш., Якубов С.П., Кинчин А.Н., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 5. – С. 955 – 963.
3. Лебедева Н.Ш., Малькова Е.А., Вьюгин А.И. и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 2. – С. 303 – 310.
4. Varannikov V.P., Vyugin A.I., Antina E.V., Krestov G.A. // Thermochim. Acta. – 1990. – **169**. – P. 103 – 110.
5. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. – М.: Наука, 1985.
6. Пери Дж. Справочник инженера-химика. – Л.: Химия, 1969.
7. Scheidt W.R. The Porphyrin Handbook. V.3. – N. Y.: Academic Press, 2000.
8. Margerum D.W., Anlinker S.L. The Bioinorganic Chemistry of Nickel. – N. Y.: VCH Publishers, 1988.
9. Лебедева Н.Ш., Антина Е.В., Вьюгин А.И., Зленкевич В. // Координационная химия. – 2001. – **27**, № 3. – С. 184 – 189.
10. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. – М.: Наука, 1978.
11. Furuta H., Ishizuka T., Osuka A. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 5622 – 5631.
12. Березин Б.Д. // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1959. – **2**. – С. 165 – 180.
13. Goodwin J., Bailey R., Pennington W. et al. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 4217 – 4228.
14. Harvey J.D., Ziegler C.J. // Chem. Commun. – 2004. – P. 1666 – 1675.
15. Li Z.-S., Chai J.-S. // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2007. – **63**, N 5. – P. m1533 – m1535.
16. Inniss D., Soltis S.M., Strouse Ch.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – **110**, N 17. – P. 5644 – 5650.
17. Li N., Petříček V., Coppens P., Landrum J. // Acta Crystallogr., Sect. C. – 1985. – **41**, N 6. – P. 902 – 905.
18. Стужин П.А., Мальчугина О.В., Кручинина Т.М. и др. // Координационная химия. – 1999. – **25**, № 2. – С. 121 – 132.
19. Safo M.K., Gupta G.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – **114**. – P. 7066 – 7073.
20. Hoard J.L. // Stereochem. Hemes and Other Metalloporphyrins, Science. – 1971. – **174**. – P. 1295 – 1307.
21. Walker F.A., Reis D., Balke V.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**. – P. 6888 – 6891.
22. Ohya T., Sato M. // J. Inorg. Biochem. – 1997. – **67**. – P. 126 – 134.
23. Mu L., Huang J., Zhou Y., Shen P. // Polyhedron. – 1997. – **16**, N 16. – P. 2885 – 2892.
24. Lavallee D.K., Bain M. J. // Inorg. Chem. – 1976. – **15**, N 9. – P. 2090 – 2102.
25. Mu X.H., Schultz F.A. // Ibid. – 1992. – **31**. – P. 3351 – 3362.
26. Захаров В.Ю. // Журн. физ. химии. – 1981. – **15**, № 10. – С. 2699 – 2704.
27. Продан В.Ф. Неорганическая топочимия. – Минск: Наука и техника, 1986.
28. Coats A.W., Redfern J.P. // Nature. – 1964. – **201**. – P. 68 – 75.
29. Sestak J., Berggren G. // Thermochim. Acta. – 1972. – **3**. – P. 498 – 512.
30. Lu Z., Chen S., Yu Y. et al. // J. Therm. Analysis and Calorimetry. – 1999. – **55**. – P. 197 – 203.
31. Muraleedharan R., Nair M.K., Radhakrishnan P.K. // Thermochim. Acta. – 1997. – **292**. – P. 115 – 122.
32. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. – Ташкент: Фан, 1986.