

УДК 547.113: 541.124

Г.А. Ковтун

**ПЕРОКСИДЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ Л.В. ПИСАРЖЕВСКОГО
И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИХ РАЗВИТИЯ**

Работа посвящена 130-летию со дня рождения Л.В. Писаржевского (13.02.1874—23.03.1938) — выдающегося химика и организатора науки в Украине. Обобщены основные достижения Л.В. Писаржевского в исследовании пероксидов и надкислот. Кратко изложены результаты современных исследований в области металлокомплексного катализа разложения пероксидов.

В истории развития химии в Украине имя Л.В. Писаржевского (13.02.1874—23.03.1938) [1] стоит рядом с именами таких выдающихся химиков, как И.И. Гизе, Н.Н. Бекетов, Н.А. Бунге, Я.И. Михайленко, С.Н. Реформатский и др. [2].

Более 40 лет Л.В. Писаржевский посвятил исследованию пероксидов и надкислот, роли растворителя в химических реакциях, созданию основ электронной химии. Он оставил богатейшее научное наследие — свои труды [1, 3], признанную научную школу сотрудников и последователей, многочисленных учеников [1, 2]. Среди созданных им учреждений ведущее место по праву занимает Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины. Учрежденная в 1965 году премия имени Л.В. Писаржевского НАН Украины стала одной из самых престижных для ученых страны.

Начиная с систематических исследований Л.В. Писаржевского, проблема исследований пероксидов и надкислот стала актуальной для физической, аналитической и неорганической химии. В наши дни она приобрела еще один важный аспект в связи с развитием исследований по разработке новых катализаторов и стабилизаторов окисления органических материалов — металлокомплексных [4] и кластерных [5].

В данной работе рассмотрены основные достижения Л.В. Писаржевского в области пероксидов, обобщенные по результатам его магистерской диссертации и статей [3], а также кратко изложены результаты наших исследований в области металлокомплексного катализа разложения пероксидов. Эти результаты вошли в цикл научных работ, отмеченных премией имени Л.В. Писаржевского НАН Украины [6].

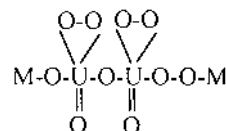
Пероксиды и надкислоты в исследованиях Л.В. Писаржевского. После открытия предсказанных Д.И. Менделеевым новых химических элементов галлия, скандия и германия, многие химики начали поисковые исследования, направленные на конкретизацию и подтверждение Периодического закона. Эти исследования увенчались успехом еще при жизни Д.И. Менделеева, когда были открыты инертные газы аргон (У. Рамзай и Дж. Рэлей, 1894), гелий (У. Рамзай, 1895), неон, криптон, ксенон (У. Рамзай, М.У. Траверс, 1898), радиоактивные элементы радий и полоний (П. Кюри и М. Склодовская-Кюри, 1898), актиний (А.Л. Дебьерн, 1899) и ряд других элементов [2].

Важное место в ряду этих открытий занимают исследования Л.В. Писаржевского и его учителя П.Г. Меликова (Меликишвили) (1850–1927) [2] по изучению строения и свойств пероксидов и надкислот. Именно этих ученых признают сегодня в числе основоположников химии пероксидов и надкислот [1, 2].

В то время не было единого взгляда на этот важный класс химических соединений, и даже к концу XIX века их строение еще не было установлено. Химики обособленно рассматривали истинные пероксиды и высшие оксиды. Так, считалось, что валентность атомов металлов, образующих пероксидные соединения (до установления их строения), более высокая, чем это следовало из положения данного химического элемента в Периодической системе элементов. По этой причине возникали возражения против отдельных положений Периодического закона. Неясно было, могут ли пероксиды металлов замещать водород в минеральных кислотах

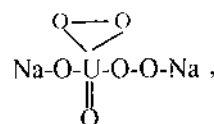
подобно обычным ионам металлов. Продукты, образующиеся при взаимодействии пероксидов металлов с кислотами, рассматривали также с различных позиций. Так, Д.И. Менделеев соли надурановой кислоты считал продуктами сочетания пероксидов с UO_4 [1], автор первых солей надкислот (Р. Фейрлей) — продуктами сочетания оксида металла с UO_6 [7]. Исследования А.Н. Баха и Г. Энглера (1897) показали, что при автоокислении биоорганических и органических соединений кислородом образуются соединения, содержащие обязательный структурный атрибут — пероксидную связь $-O-O-$ [8, 9]. Пероксидная связь под воздействием ионов железа способна каталитически расщепляться (Х. Фентон, 1893) [10]. Этот структурный признак получил дальнейшее систематическое развитие и обоснование в работах П.Г. Меликова и Л.В. Писаржевского, наиболее глубоко изучивших свойства неорганических пероксидов и надкислот [3]. Исследователи поставили перед собой задачу установить, могут ли пероксиды металлов замещать водород в кислотах и образовывать соли подобно тому, как это происходит при замещении водорода кислот металлами. Они успешно справились с поставленной задачей. Высоко оценивая значение проведенных работ, Д.И. Менделеев отмечал, что они "оправдали состав UO_4 " [11]. Результаты своих исследований, опубликованные по частям в различных журналах, авторы объединили затем в монографию и достигнутые результаты доложили в марте 1899 года на заседании физико-математического отделения Академии наук. Эта работа, удостоенная премии имени М.В. Ломоносова, была напечатана в Записках Академии наук по физико-математическому отделению под названием "Исследования над перекисями" [12]. Большой объем экспериментальных работ был посвящен изучению надкислот урана, молибдена, вольфрама, титана, бора и солей этих кислот. Вначале были получены натриевая, литиевая и бариевая соли надурановой кислоты. Действием гидрата окиси алюминия на первые две соли и угольной кислоты на бариевую соль они расщепили соли до кислоты и пероксида водорода, чтобы иметь возможность количественно определить активный кислород, переходящий в раствор и остающийся осадок UO_2 . Данные анализа натриевой соли показали, что 2/3 количества кислорода было в фильтрате, а 1/3 осталась в осадке. Исходя из этого, авторы сделали

вывод, что соль расщепилась на две частицы Na_2O_2 и одну частицу UO_2 (отношение 2:1). Для литиевой и бариевой солей было найдено отношение 1:2 соответственно. Полученные данные позволили П.Г. Меликову и Л.В. Писаржевскому отнести их к общей формуле соли типа $M_2O_2(UO_4)_2$ [12]:

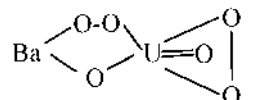


"Следовательно, — указывают авторы, — соединения эти можно рассматривать как пиронадурановую кислоту, в которой один атом гидроксильного водорода замещен металлом и один — остатком MO " [3].

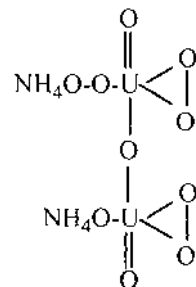
Для солей надурановой кислоты типа $(M_2O_2)UO_4$ авторы предположили структуру ортосоли. Например, для $(Na_2O_2)_2UO_4$ [12]:



для $(BaO_2)UO_4$ [12]:

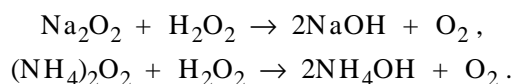


Кроме того, были получены соли Ca , Cu и Ni , которые отвечали формуле $(MO_2)_2UO_4$, а также соль свинца, представляющая двойную соль состава $(PbO)_2UO_4 \cdot PbOUO_3$. Следовательно, было доказано, что водород надурановой кислоты может замещаться остатками пероксидов металлов типа MO и MO_2 с образованием солей. Единственным возражением против такого вывода было существование аммонийной соли, отвечающей формуле [12]:



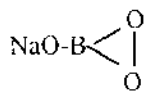
В этом соединении водород одного гидроксила замещен остатком пероксида аммония NH_4O_2 , "металличность" которого и вызывала сомнения у химиков. Чтобы развеять подобные

сомнения, П.Г. Меликов и Л.В. Писаржевский получили пероксид аммония на основе специально разработанного ими метода и затем исследовали его свойства. Соединение оказалось лабильным и разлагалось при обычных условиях под действием пероксида водорода с выделением NH_4OH и кислорода, аналогично известному тогда пероксиду натрия [3, 12]:

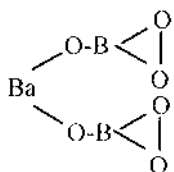


Таким образом, дискутируемая "металличность группы NH_4 " была окончательно доказана. С этой же целью ими были получены, а затем исследованы натриевая и калиевая соли надвольфрамовой кислоты, калиевая соль надмolibденовой кислоты (натриевую соль надмolibденовой кислоты изучить не удалось, поскольку она оказалась крайне нестойкой). Были изучены также соли надхромовой кислоты.

Изучая соли надкислот элементов подгруппы хрома, П.Г. Меликов и Л.В. Писаржевский далее в качестве объекта исследований выбрали соли надборной и надтитановой кислот, а затем перешли к солям надкислот элементов подгруппы ванадия. Так, при исследовании свойств солей надкислот элементов подгруппы хрома было установлено, что они образуют надкислоты такого же состава, как и уран; надкислоты элементов подгруппы хрома образуют с пероксидами металлов соли, стойкость которых находится в прямой зависимости от величины атомного веса металла, входящего в состав кислоты. Чем больше атомный вес металла, тем прочнее соль, и, наоборот, — с уменьшением его величины понижается стойкость соли. П.Г. Меликову и Л.В. Писаржевскому удалось получить также натриевую соль надборной кислоты путем замещения водорода кислоты металлом и описать эту соль формулой [3, 13]:



Аммониевую соль надборной кислоты NH_4BO_3 они получили действием гидроокиси аммония на раствор борной кислоты в пергидроле и, наконец, бариевую соль надборной кис-



лоты $\text{Ba}(\text{VO}_3) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [3, 13] — двойным разложением растворов NaVO_3 и BaCl_3 .

Открытые П.Г. Меликовым и Л.В. Писаржевским пербораты металлов впоследствии нашли самое широкое практическое применение. Сегодня их используют в качестве компонентов синтетических моющих средств с уникальными отбеливающими свойствами.

Получение надкислот элементов подгруппы ванадия (надванадиевой, надниобиевой и надтанталовой) и их солей обогатило химию новыми, ранее неизвестными соединениями этого класса и физико-химическими характеристиками их свойств. Эти соли, как и упомянутые выше, под действием разбавленной серной кислоты выделяли пероксид водорода, что, в соответствии с установленным еще в 1871 году Д.И. Менделеевым способом отличать пероксидные соединения от оксидных [11], однозначно указывало на то, что исследователи имели дело именно с пероксидами, а не с оксидами металлов. Последние при действии серной кислоты выделяли не пероксид водорода, а воду. При действии концентрированной серной кислоты все изученные соединения выделяли озон.

Исследователи установили, что атомы металлов, образующих надкислоту, имели максимальную валентность, соответствующую номеру группы, в которой находится металл-кислотообразователь. Эти данные устранили кажущееся несоответствие валентностей и имеющиеся в то время возражения против Периодической системы химических элементов.

Позже Л.В. Писаржевский продолжал изучение пероксидов самостоятельно, поставив целью выяснить, способны ли надкислоты давать солеобразные соединения с пероксидами металлов, а также установить строение надкислот. Проводя эти исследования, он широко использовал физико-химические методы. Так, термодимическими методами Л.В. Писаржевский подтвердил сходство пероксидов и надкислот в пределах группы элементов и правило об увеличении термической стойкости этих соединений с увеличением атомного веса. Он получил ряд надкислот и установил аналогию в строении надкислот и пероксида водорода, а также способность надкислот образовывать с пероксидами металлов солеобразные соединения. Исследования в этой области Л.В. Писаржевский объединил в работе под названием "Пероксиды и надкислоты" [13] и представил их в 1902 году в качестве магистерской диссертации. "Л.В. Писаржевский,

— писал Д.И. Менделеев в сочинении "Пероксиды и надкислоты" (Одесса, 1902), — собрал важнейшие сведения об этом интереснейшем предмете" [11]. Отмечая значение этих исследований, ученик Л.В. Писаржевского академик А.И. Бродский писал, что в них показано сходство строения надкислот, перекисей металлов и перекиси водорода, характеризующихся наличием перекисной группы $-O-O-$ [14]. Таким образом, впервые обширный класс перекисных соединений удалось объединить общими структурными признаками. Следует отметить, что результаты П.Г. Меликова и Л.В. Писаржевского были подтверждены в более поздних работах известных катализаторов Н.И. Кобозева и Н.Н. Соколова (1933) [15].

В 1915 году Л.В. Писаржевский, учитывая потребности медицинской службы армии в перексиде водорода, снова вернулся к этой области химии и в результате проведенных исследований совместно с А.И. Бродским разработал метод получения пероксида водорода из над-

серных кислот [1]. Но этим не исчерпалась помощь Л.В. Писаржевского по обеспечению армии медикаментами во время Первой мировой войны. Уместно здесь вспомнить об организации добычи иода из водорослей Черного моря на основе разработанного им каталитического метода осаждения иода из содержащих его растворов и о применении аппарата специальной конструкции для спиртового извлечения иодистых солей из золы водорослей [1].

Таким образом, начиная с исследований Л.В. Писаржевского, П.Г. Меликова, А.Н. Баха, Г. Энглера и Х. Фентона, проблема исследования пероксидов и надкислот стала актуальной и традиционной для физической химии на многие годы.

Металлокомплексный катализ разложения органических пероксидов. При окислении органических и биоорганических систем образуются пероксиды — гидропероксиды (ROOH) и надкислоты, которые выступают основным и часто единственным источником образования

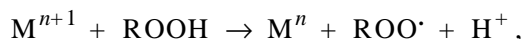
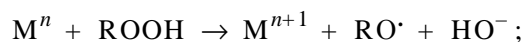
Т а б л и ц а 1

Вероятность образования свободных радикалов в объеме растворителя (g) при каталитическом разложении α, α' -диметилбензилгидропероксида комплексами переходных металлов (растворитель—хлорбензол) [4, 23]

ML _m	t, °C	w _d	w _c	γ	Акцептор свободных радикалов
		моль/(л·с)			
[2-HON=CH-4- <i>mpem</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₃ O] ₂ M					
M = Co (II)·O ₂	90	4.3·10 ⁻⁴	6.6·10 ⁻⁶	7.7·10 ⁻³	Неозон-А*
M = Cu (II)	90	2.9·10 ⁻⁵	2.8·10 ⁻⁷	4.1·10 ⁻³	>NO·**
M = Ni (II)	90	1.6·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁷	6.0·10 ⁻²	"
[2-(C ₆ H ₅ NH)C ₆ H ₄ COO] ₂ Ni	110	1.6·10 ⁻⁵	2.6·10 ⁻⁷	8.0·10 ⁻³	α-Нафтол
[2-(C ₆ H ₅ CH=N-NH)-C ₆ H ₄ COO] ₂ Ni	110	4.0·10 ⁻⁵	3.2·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻³	"
[2-(4'-CH ₃ C ₆ H ₄ NH-N=CH)C ₆ H ₄ O] ₂ Ni	110	6.6·10 ⁻⁵	1.6·10 ⁻⁷	1.2·10 ⁻³	"
[2-(C ₆ H ₅ N=CH)C ₆ H ₄ O] ₂ Ni	110	4.9·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻²	"
[2-C(O)CH ₃ -4-C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₃ O] ₂ M					
M = Ni (II)	110	3.8·10 ⁻⁵	6.8·10 ⁻⁶	9.0·10 ⁻²	"
M = Co (II)	110	2.1·10 ⁻⁵	3.8·10 ⁻⁵	0.9·10 ⁻²	>NO·
[(OC ₆ H ₄ -2-(CH=NCH ₂ N=CH)-2'-C ₆ H ₄ O) ₂					
M = Co (II)·O ₂	120	2.0·10 ⁻⁴	3.2·10 ⁻⁴	0.8	"
M = Cu (II)	120	5.0·10 ⁻⁴	6.0·10 ⁻⁴	0.6	"
M = Ni (II)	120	1.4·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻⁴	0.45	"

* Неозон-А — N-фенил-α-нафтиламин; ** >NO· — 4,4',5,5'-тетраметил-2-3-оксид-2-имидазолин-1-оксил.

свободных радикалов, согласно чередующимся одноэлектронным реакциям Х. Фентона, Ф. Габера – К. Вейса [4]:



где M^n и M^{n+1} — валентные формы центрального атома M в комплексе металла ML_m .

Участие комплексов ML_m в гомолитическом распаде пероксидов ведет к сокращению периодов торможения окисления τ_{Σ} и, следовательно, к уменьшению параметров стабилизирующего действия комплексов металлов, достигаемых за счет катализа реакций обрыва цепей [16]. Поэтому для создания эффективных стабилизаторов окисления возникла необходимость в поиске таких координационных соединений, которые могли бы каталитически взаимодействовать с пероксидами, но без образования свободных радикалов или с крайне низкой вероятностью их образования в объеме растворителя при температуре выше 100 °С [17].

Проведенные исследования впервые показали [17, 18—24], что сформулированному требованию удовлетворяют комплексы металлов, имеющие координационный узел состава $M[Z, YH]_m$, где Z и YH — центры координации хелатообразующих ароматических аминов, гидразонов, гидразидов, алкилфенолов и оксимов; $m = 2, 3$; M — ионы переходного и постпереходного металлов. Исследуемые металлокомплексы, в отличие от свободных лигандов LH , способны катализировать распад индивидуальных пероксидов различного строения, например пероксида водорода, α -метилбензил-, α, α' -диметилбензил-, *трет*-бутилгидропероксидов, надбензойной кислоты, а также катализируют распад гидропероксидов и надкислот, образующихся при окислении сложных по составу органических продуктов (например, углеводородных базовых смазочных масел ИПМ-10А, И-20А, АСВ-5) [23, 24]. Наблюдаемые брутто-стехиометрические коэффициенты $f = (\Delta[ROOH]/[ML_m]_0) \gg 1$ действительно свидетельствуют о каталитическом протекании этого процесса, где $\Delta[ROOH]$ — изменение концентрации пероксида в опыте. При температуре выше 100 °С, когда клеточным эффектом растворителя можно пренебречь, вероятность образования свободных радикалов в объеме крайне мала: $\gamma = w_c/2w_d \ll 1$ [4, 23, 24], где w_c — скорость образования свободных радикалов в объ-

еме, измеренная методом акцепторов свободных радикалов [4]; w_d — общая скорость распада пероксидов, определенная по методу иодометрии [4] (табл. 1).

Основным фактором, определяющим низкое значение параметра γ , является наличие во внутренней координационной сфере металла координированных YH -групп (табл. 2), которые способны эффективно взаимодействовать со свободными радикалами, обеспечивая тем самым крайне низкие значения параметра γ [4].

Действительно, после замены координированных NOH -групп в *бис*(4-*трет*-бутилсалицилальдоксимате)никеля или OH -групп в *бис*(2-окси-5-*трет*-бутилтиофеноляте)никеля на группы $NOCH_3$ и OCH_3 значения параметров γ для соответствующих комплексов никеля возрастают более чем на порядок [24, 25]. Кроме того, между константами скорости взаимодействия α, α' -диметилбензилпероксильных радикалов с координированными NH -группами аминоккомплексов никеля (k) и величинами параметров γ , полученными при распаде α, α' -диметилбензилгидропероксида в растворах тех же комплексов никеля, обнаружена симбатная зависимость [24]: чем выше значения константы k , тем меньше значение параметра γ . В пользу участия центров координации YH в реакциях с радикалами, образующимися при внутрисферном распаде гидропероксида, свидетельствует также и наблюдаемое методом ЭПР образование короткоживущих феноксилов при распаде α -метилбензилгидропероксида, катализируемого *бис*(2-окси-5-*трет*-бутилфенолятом) никеля и *бис*(4-(*о*-оксифенил)бутиратом) никеля и *бис*(4-(*о*-оксифенил)бутиратом) меди при 75 и 90 °С соответственно [26].

Практическому применению комплексов металлов в качестве стабилизаторов окисления

Т а б л и ц а 2

Константы комплексообразования K (измерены по данным ЯМР) и константы скорости распада α, α' -диметилбензилгидропероксида k_d в растворах комплексов никеля при 110 °С [4, 26]

NiL_2	K , л/моль	$k_d \cdot 10^2$, л/(моль·с)
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2Ni$	40.8	6.7
$[2-(C_6H_5CH=N-NH)C_6H_4COO]_2Ni$	39.3	17.2

существенно способствует и то обстоятельство, что наряду с катализом распада пероксидов они одновременно улучшают ряд других химотологических свойств (например, противозадирные, антифрикционные, моюще-диспергирующие, антинагарные [4, 5]), то есть комплексы металлов являются полифункциональными компонентами (присадками) нефтепродуктов. На основе полученных фундаментальных результатов нами разработаны и внедрены технологии производства и применения кобальт-, медь-, никель- и молибденсодержащих полифункциональных металлокомплексных и металлокластерных присадок к нефтепродуктам в опытно и промышленном масштабах [4, 5, 27].

РЕЗЮМЕ. Роботу присвячено 130-річчю від дня народження Л.В. Писаржевського (13.02.1874—23.03.1938) — видатного хіміка та організатора науки в Україні. Узагальнено основні досягнення Л.В. Писаржевського у дослідженні пероксидів та надкислот. Коротко викладено сучасні результати досліджень в області металокомплексного каталізу розкладу пероксидів.

SUMMARY. Work is devoted to the 130-anniversary from L.V. Pisarzhevskii's birthday (13.02.1874—23.03.1938) — the outstanding chemist and the organizer of a science in Ukraine. L.V. Pisarzhevskogo's basic achievements in research peroxides and peracides are generalized. Modern results of researches in area catalysis by complexes of by metals decomposition peroxides are briefly stated.

1. *Лев Володимирович Писаржевський.* Матеріали про життя і творчість. -Київ: Вид-во АН УРСР, 1940.
2. *Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И.* Выдающиеся химики мира: Биографический справочник. -М.: Высш. шк., 1991.
3. *Писаржевский Л.В.* Избранные труды. -Киев: Изд-во АН УССР, 1936.
4. *Ковтун Г.А., Моисеев И.И.* Металлокомплексные ингибиторы окисления. -Киев: Наук. думка, 1993.
5. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др.* Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа. Кластерные подходы. -Київ: Наук. думка, 2002.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

6. *Національна академія наук. Персональний склад (1918—1998) / В.М. Палій, Ю.О. Храмов.* -Київ: Фенікс, 1998.
7. *Fairey R. J.* // Chem. Soc. -1887. -№ 1. - P. 125—136.
8. *Бах А.Н.* // Журн. Рос. физ.-хим. общ-ва. -1897. -**29**. -С. 373—380.
9. *Engler G.* // Berichte. -1987. -**30**. -P. 660—665.
10. *Fenton H.J.H.* // Proc. Chem. Soc. -1893. -**9**. -№ 1. -P. 113—117.
11. *Менделеев Д.И.* Основы химии (изд. 8-е). -С.-Петербург: Изд-во А.Ф. Цинзерлинга, 1906. -С. 669.
12. *Меликов П., Писаржевский Л.* // Записки АН по физ.-математ. отделению. Сер. VIII. -1898. -Вып. 9. -№ 8. -С. 16.
13. *Л.В. Писаржевский.* Перекиси и надкислоты. -Одесса: Матезис, 1902.
14. *Бродский А.И.* // Укр. хим. журн. -1967. -**30**, № 11. -С. 1127—1137.
15. *Кобозев Н.И., Соколов Н.Н.* // Журн. физ. химии. -1933. -**IV**, № 3. -С. 275—279.
16. *Ковтун Г.А.* // Теорет. и эксперим. химия. -1993. -№ 1. -С. 3—18.
17. *Ковтун Г.А., Беренблум И.И.* Металлосодержащие антиоксиданты к нефтепродуктам. -М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим, 1978.
18. *Ковтун Г.А., Беренблум А.С., Пустарнакова Г.Ф., Моисеев И.И.* // Докл. АН СССР. -1977. -**236**, № 1. -С. 150—152.
19. *Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Моисеев И.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1983. -№ 1. -С. 35—40.
20. *Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Беренблум А.С., Моисеев И.И.* // Нефтехимия. -1982. -**22**, № 4. -С. 501—503.
21. *Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Плотникова Н.И.* // Журн. прикл. химии. -1983. -№ 4. -С. 874—877.
22. *Ковтун Г.А., Ермакова Т.И., Шафорост Л.В. и др.* // Нефтепереработка и нефтехимия. -1985. -№ 8. -С. 14—16.
23. *Ковтун Г.А., Моисеев И.И.* // Химическая связь и строение молекул. -М.: Наука, 1984. -С. 249—293.
24. *Ковтун Г.А., Моисеев И.И.* // Координац. химия. -1983. -**9**, № 9. -С. 1155—1181.
25. *Ковтун Г.А., Лукоянова Г.Л., Беренблум А.С., Моисеев И.И.* // Докл. АН СССР. -1976. -**231**, № 3. -С. 656—658.
26. *Ковтун Г.А., Моисеев И.И.* // Координац. химия. -1983. -**9**. -С. 1284—1285.
27. *Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al.* // Advanced Synthesis and Catalysis. -2002. -**344**, № 9. -P. 957—964.

Поступила 15.01.2004