

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 544.3+546.05+547.442

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ
ГАЗООБРАЗНОГО ФЕРРОЦЕНА НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ
КАРКАСЕ $[Zn_4(ndc)_4(ur)_2(dmf)]$

© 2023 г. Л. Н. Зеленина^а, *, Т. П. Чусова^а, С. А. Сапченко^а, Н. В. Гельфонд^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Давление ферроцена в системе хозяин (металлоорганический каркас $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$)—гость (ферроцен) измерено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в диапазоне температур от 324 до 462 К. В результате исследования получены температурные зависимости давления для процесса перехода гостя из каркаса хозяина в газовую фазу, определены энтальпия и энтропия этого процесса, рассчитано изменение энергии Гиббса в процессе связывания ферроцена каркасом. На основе этой информации сделаны выводы о характере взаимодействий между молекулами-хозяевами и молекулами-гостями и проведено сравнение полученных результатов с исследованным ранее процессом сорбции бензола на $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$.

Ключевые слова: пористые металлоорганические координационные полимеры, статическая тензиметрия, фазовые переходы, термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X22601274, EDN: LOTENW

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) представляют собой координационные соединения, в которых атомы металлов объединены в одно-, двух- или трехмерную структуру благодаря координации к мостиковым лигандам. МОКП с трехмерной каркасной структурой представляют наибольший интерес благодаря их перманентной пористости и, как следствие, способности к образованию соединений включения с широким спектром субстратов от небольших молекул углекислого газа, диоксидов азота и серы [1] до макромолекул полимеров и ферментов [2].

Основным способом исследования систем гость—хозяин на основе МОКП остается кристаллография. Например, структурное изучение соединений включения газов в МОКП позволяет не только определить точное положение гостевых молекул внутри координационного полимера, но и выявить сорбционные центры на поверхности координационного полимера, с которыми гостевые молекулы взаимодействуют сильнее всего. Так, нейтронографическое исследование *in situ* соединений включения углекислого газа в координационные полимеры MFM-126 и MFM-127 позволило установить взаимодействие гостевых

молекул CO_2 как между собой, так и с амидными группами каркаса [3].

Хотя структурная информация о локализации ван-дер-ваальсовых взаимодействий между центрами каркаса и гостевыми молекулами очень важна, она не дает представления об энергетике этих взаимодействий. Однако энергетика имеет не менее важное значение для понимания процессов сорбции, разделения субстратов и катализа. Исследование систем гость—хозяин с использованием термодинамических методов (калориметрия, тензиметрия) позволяет количественно описать энергетику процессов сорбции и таким образом существенно дополнить структурную информацию.

Между тем работы, посвященные термодинамике соединений включения на основе металлоорганических координационных полимеров, по-прежнему редки в литературе. Из недавних успешных попыток применения термодинамических экспериментов для изучения МОКП следует упомянуть ряд экспериментальных исследований, где количественные термодинамические характеристики (K_a , ΔH) процесса адсорбции различных органических молекул на МОКП в водных растворах были получены методом изотермической калориметрии титрования [4–7]. Калориметрические

эксперименты по насыщению координационных полимеров HKUST-1 и UiO-66 различными органическими жидкими C₆-субстратами (*n*-гексан, 2-метилпентан, 2,2-диметилбутан) показали высокое сродство этих соединений к разветвленным углеводородам, а не к *n*-гексану, что является ценной информацией для разработки методов разделения смесей этих углеводородов [8]. Сочетание тензиметрических и дифракционных экспериментов позволило лучше понять сложный процесс десорбции бензола из аддукта C₆H₆ и координационного полимера [Zn₂(bdc)₂(dabco)] (bdc²⁻ = терефталат, dabco = диазабициклооктан), а также выявить три стадии этого процесса, связанные с эффектом дыхания (изменение структуры каркаса при включении или удалении гостевых молекул) [9].

Таким образом, существующие на данный момент литературные данные по термодинамике супрамолекулярных систем на основе МОКП в основном сфокусированы на соединениях включения ароматических органических молекул, тогда как соединения включения летучих металлоорганических комплексов, таких как ферроцен, практически не изучены. Однако в последнее время соединения включения ферроцена привлекают большое внимание материаловедов ввиду электрохимической активности этого комплекса, а также с точки зрения использования полученных соединений включения как прекурсоров углеродных материалов [10]. Так, адсорбция [Fe(C₅H₅)₂] пленками координационного полимера HKUST-1 сопровождается уменьшением электрического сопротивления аддукта [11]. В то же время разложение соединения включения [Fe(Cp)₂]@ZIF-8 позволяет получить углеродный материал, допированный атомами железа и азота, являющийся одним из лучших катализаторов для электрохимического восстановления кислорода [12].

В настоящей работе впервые получены термодинамические характеристики (ΔH , ΔS , ΔG) процессов сорбции ферроцена металлоорганическим координационным полимером [Zn₄(dmf)(ndc)₄(ur)₂] (dmf = диметилформамид, ndc²⁻ = 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur = уротропин). Этот полимер обладает каркасной структурой, довольно высокой удельной площадью поверхности (820 м² г⁻¹), а также вследствие наличия каналов диаметром 9 Å легко поглощает как газы (СО, СО₂, ацетилен) [13], так и бензол, ферроцен и S₄N₄, при этом благодаря высокой кристалличности этого материала у всех полученных соединений включения были определены структуры [14, 15]. Ранее нами были получены термодинамические характеристики процессов сорбции бензола и воды данным координационным полимером в уникальном эксперименте по адсорбции этих субстратов из газовой фазы [16]. Таким образом, настоящая работа является продолжением детальных исследований термодинамических аспек-

тов формирования систем гость–хозяин координационным полимером [Zn₄(dmf)(ndc)₄(ur)₂].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Ферроцен марки “ч. д. а.”, который перед синтезом очищали вакуумной сублимацией, и координационный полимер состава [Zn₄(dmf)(ndc)₄(ur)₂] (**I**), где dmf – диметилформамид, ndc²⁻ – анион нафталиндикарбоновой кислоты, ur – уротропин, служили исходными соединениями для синтеза комплексов I · *n*Fe(C₅H₅)₂. Синтез полимера охарактеризован в нашей предыдущей работе [14], его структура охарактеризована методом РСА, состав и чистота подтверждены с помощью порошковой рентгеновской дифракции (РФА), ИК-, ТГ- и элементного (С, Н, N) анализов. Согласно результатам анализов, соединение было однофазным и соответствовало химической формуле Zn₄C₆₃H₅₅N₉O₁₇ ([Zn₄(dmf)(ndc)₄(ur)₂]). По данным [14], максимальное содержание ферроцена в полимере **I** соответствует химической формуле I · 4Fe(C₅H₅)₂. Образцы I · *n*Fe(C₅H₅)₂ синтезировали как в избытке, так и в недостатке ферроцена (относительно *n* = 4) непосредственно в рабочем объеме мембранного нуля-манометра. В эксперименте **1** синтез проводили в избытке ферроцена, в манометр загружали навески полимера (0.0503 г) и ферроцена (0.0291 г) в соотношении 1 : 4.58. Навеску ферроцена засыпали в стеклянную ампулу с разбиваемым кончиком, которую вакуумировали (1.33 Па), перепаивали газовой горелкой и загружали в рабочий объем нуля-манометра. Прибор, заполненный исходными соединениями, откачивали до давления 1.33 Па при температуре 368 К в течение 1 ч, чтобы удалить со стенок манометра и из пористого полимера адсорбированные газы и воду. Затем нуля-манометр охладили, отпаяли от вакуумной системы с помощью газовой горелки, встряхиванием разбили ампулу с навеской ферроцена и, установив прибор в печь тензиметрической установки, начали нагрев и измерение давления в системе. Температурный режим нагрева печи и измеренное давление насыщенного и ненасыщенного пара ферроцена показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1б, экспериментальные данные хорошо согласуются с работой [17], где приведены рекомендованные значения давления насыщенного пара ферроцена, что говорит об отсутствии примесей в использованном образце. Выход в ненасыщенный пар позволил рассчитать по уравнению идеального газа количество свободного ферроцена, которое осталось в системе. Оно составило 13.28% от массы ферроцена, загруженного в манометр. Таким образом, 86.72% ферроцена вошло в каркас, что соответствует составу I · 3.97Fe(C₅H₅)₂. По окончании синтеза нуля-ма-

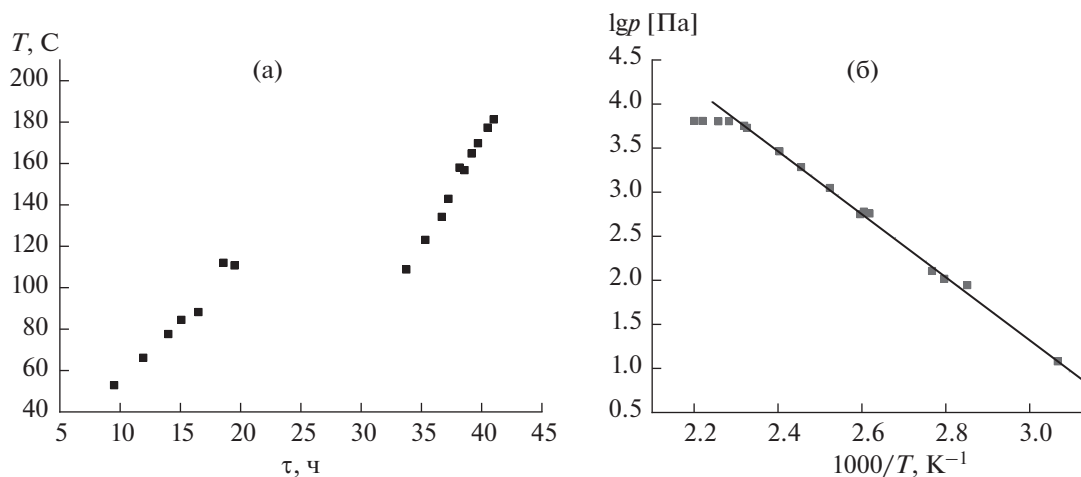


Рис. 1. Температурный режим печи в процессе синтеза $I \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (а) и зависимость давления пара ферроцена от температуры в координатах $\lg p - 1000/T$ (б): квадраты – экспериментальные значения, прямая – данные [17].

нометр охлаждали до комнатной температуры, прибор подключали к вакуумной системе и при температуре 363–368 К откачивали ферроцен, не вошедший в каркас. Его количество взвесили (0.0033 г), оно хорошо согласуется с рассчитанным значением (0.0039 г). Затем нуль-манометр отсоединяли от вакуумной системы и помещали в тензиметрическую установку для проведения эксперимента. Количество свободного (не связанного с каркасом) ферроцена, оставшегося в нуль-манометре, уточняли в ходе эксперимента по выходу в ненасыщенный пар от линии моновариантного равновесия $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_{2(\text{ТВ})} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_{2(\text{газ})}$ (см. раздел “Анализ полученных данных”). Остальные образцы готовили в недостатке ферроцена и состав образца рассчитывали по количеству ферроцена, удаленного после синтеза из камеры манометра, и по выходу в ненасыщенный пар в ходе тензиметрических экспериментов. Описанным способом было приготовлено четыре образца, их состав приведен в табл. 1.

Статический метод с мембранными нуль-манометрами. Температурную зависимость давления пара измеряли статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров системы

Новикова–Суворова [18], изготовленных из пирексового стекла. Чувствительность использованных нуль-манометров варьировалась от 13 до 20 Па. Схема установки приведена в работе [19], в работах [20–22] подробно описаны основные характеристики установки, предельная ошибка измерения давлений с учетом ошибки компенсации, ошибки измерения катетометром и неточностей, связанных с необратимым температурным дрейфом нулевого положения, не превышала 70 Па. Величина предельной ошибки измерения температуры, оцененная из калибровок Pt–Pt/Rh-термопары по реперным веществам (In, Pb, Cd) и из калибровок установки по ртути, нафталину и аргону, не превышала 0.3 К. Точность термостатирования составляла ± 0.1 К, радиальный и продольный градиенты температуры в рабочей камере не превышали 0.5 К, что было установлено специальными измерениями контрольной Pt–Pt/Rh-термопарой. Объем мембранного нуль-манометра определяли с точностью 0.05 см³ как разность между массой пустого манометра и манометра, заполненного дистиллированной водой. Точность определения массы образца составляла 0.0001 г. Методика заполнения мембранных нуль-манометров, подробно описанная в предыдущем разделе, поз-

Таблица 1. Условия проведения экспериментов

№ эксперимента	n в $I \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	ΔT , К	Δp , Па	Исходная концентрация $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, г/л	m , г $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (гостя)	Объем камеры нуль-манометра, V , мл
1	3.97	324–457	13–3400	2.1958	0.02523	11.49
2	1.75	328–446	16–720	0.0242	0.00070	28.89
3	0.80	345–459	50–1050	0.0184	0.00120	65.28
4	0.65	348–462	51–960	0.0459	0.00104	22.64

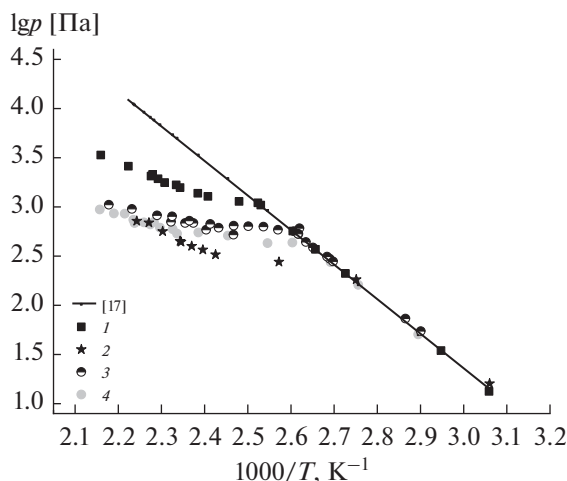


Рис. 2. Данные экспериментов 1–4 (значки) и литературные данные по давлению насыщенного пара (линия) [17] в координатах $\lg p - 1000/T$.

волила избавиться от балластного давления, вызываемого остатками влаги и воздуха, адсорбированными на стенках камеры манометра. Измерения проводили как при нагревании (прямой ход), так и при охлаждении (обратный ход) манометра. Совпадение измеренных давлений на прямом и обратном ходе являлось критерием того, что эти давления относятся к равновесной системе. Время установления равновесия при нагревании составляет ~ 40 мин, при охлаждении – 1.5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Давление насыщенного и ненасыщенного пара ферроцена над $I \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, где $0.65 \leq n \leq 3.97$, измерено в четырех экспериментах с различными массами исследуемого соединения и объемами манометра. Эксперименты осуществляли в широком интервале температур ($324 \leq T, \text{K} \leq 462$), давлений ($13 \leq p, \text{Па} \leq 3400$) и концентраций ($0.0184 \leq m/V, \text{г/л} \leq 2.1958$). Максимальная температура нагрева составляла 462 К, поскольку выше начинается разложение I [16]. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1, экспериментальные данные – на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в каждом образце содержится свободный ферроцен, поскольку при низких температурах экспериментальные точки лежат на линии моновариантного равновесия сублимации ферроцена [17]. С повышением температуры свободный ферроцен полностью переходит в газовую фазу (экспериментальные точки отходят от линии моновариантного равновесия) и становится ненасыщенным паром. Одновременно с этим процессом происходит переход ферроцена-гостя в газовую фазу, но его давление намного меньше давления свободного ферроцена, поэтому его

вклад в измеренное давление становится ощутимым только на стадии появления ненасыщенного пара. В этой дивариантной области давление p_i , измеренное при температуре T_i , состоит из двух слагаемых: давления пара ферроцена-гостя и давления ненасыщенного пара свободного ферроцена, которое подчиняется закону идеального газа:

$$p_{i\text{exp}} = p_{ig} + p_{i\text{fer}} \quad (1)$$

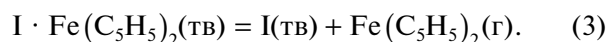
Концентрацию свободного ферроцена (C_j) в ненасыщенном паре в каждом опыте (j) определяли по координатам точки (p_j, T_j), с которой начинается отход от линии моновариантного равновесия (рис. 2).

$$C_j = p_{j\text{fer}}/T_j \rightarrow p_{j\text{fer}} = C_j T_j \quad (2)$$

Для эксперимента 1 количество свободного ферроцена, рассчитанного по уравнению идеального газа в точке отхода от линии моновариантного равновесия, составляет 0.0006 г, что как раз покрывает разницу между рассчитанным значением (0.0039 г), полученным из данных по насыщению полимера ферроценом, и избыточным ферроценом (0.0033 г), откачанным из манометра после синтеза (см. раздел “Синтез образцов”).

Давление пара ферроцена-гостя (p_{ig}), рассчитанное по уравнению (1), представлено на рис. 3 в координатах $\lg p_g = f(1/T)$ (а) и $\lg p_{gn} = f(1/T)$ (б), где n – число грамм-молей ферроцена-гостя в исходном образце (табл. 1), $p_{gn} = p_g/n$. Как видно из рисунка, давление, нормированное к 1 моль ферроцена, одинаково для всех изученных составов. Такой результат возможен только при условии, что все молекулы ферроцена, принимающие участие в парообразовании, энергетически равноценны.

Полученная информация позволила рассчитать термодинамические характеристики процесса выхода в газовую фазу ферроцена-гостя из металло-органического каркаса I:



Данные по насыщенному пару (4 эксперимента, 51 точка) были обработаны методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, основанной на принципе максимального правдоподобия [23]:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} [p_s^{(ij)} - p_p^{(ij)}]^2 / W_{ij}, \quad (4)$$

$$W_{ij} = \Delta p_{ij}^2 + \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ij}^2 \Delta T_{ij}^2,$$

где N – количество экспериментов; n_i – число экспериментальных точек в i -том эксперименте; $p_s^{(ij)}$ – экспериментально измеренное давление; $p_p^{(ij)}$ – давление, рассчитанное с помощью уравне-

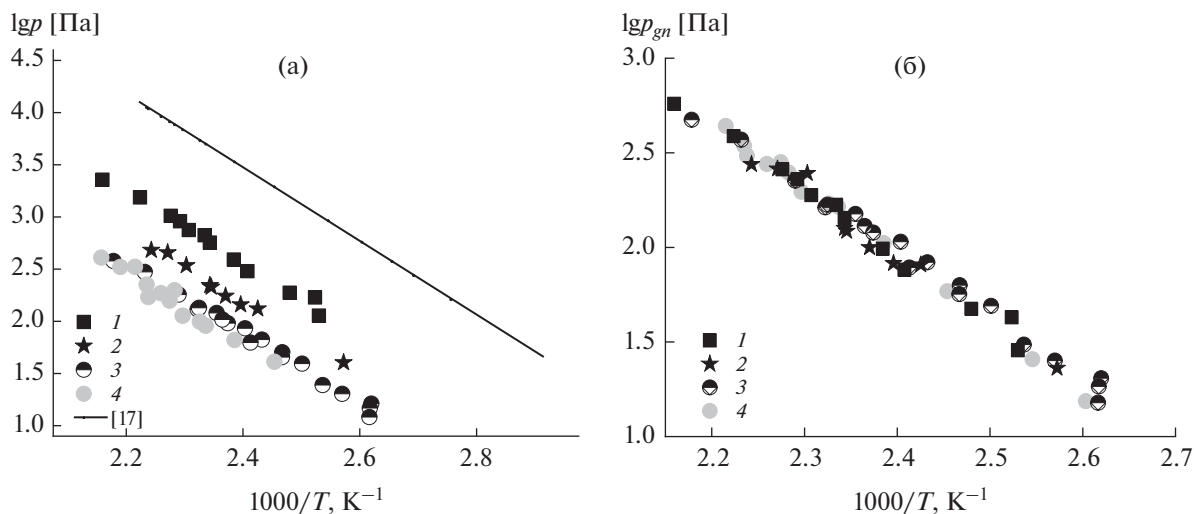


Рис. 3. Температурная зависимость давления пара ферроцена над $I \cdot n\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в координатах $\lg p_g - 1000/T$ (а) и $\lg p_{gn} - 1000/T$ (б), где $p_{gn} = p_g/n$.

ния изотермы; W_{ij} — весовая функция, учитывающая погрешности давления и температуры. Искомые параметрами были энтальпия и энтропия процесса десорбции при средней температуре, поскольку данные по теплоемкости рассматриваемого комплекса отсутствуют. Минимизацию целевой функции (4) в пространстве искомых параметров проводили с помощью программы, реализующей алгоритм модифицированного метода Ньютона–Гаусса с выбором шага по направлению [24, 25]. Получены следующие значения ($T_{\text{cp}} = 422 \text{ K}$):

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{пр3}} H_{T_{\text{cp}}}^0 &= 61.9 \pm 1.5 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta_{\text{пр3}} S_{T_{\text{cp}}}^0 &= 90.6 \pm 3.3 \text{ Дж/моль/К}; \\ \ln(p/p^\circ) &= \\ &= 10.8940 - 7441.68 / T(382-462 \text{ K}), \\ p^\circ &= 10^5 \text{ Па}. \end{aligned} \quad (5)$$

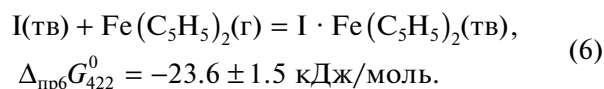
Отклонения нормированных экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению (5) представлены на рис. 4. Видно, что разброс точек носит случайный характер, а отклонения не превышают предельно допустимых значений, рассчитанных из погрешностей измерений температуры и давления, что указывает на отсутствие систематических ошибок в экспериментах.

Проведено сравнение полученных данных по ферроцену с результатами нашей работы по бензолу [16] (рис. 5), приведены также данные по сублимации ферроцена [17] и испарению бензола [26].

Из рис. 5 видно, что давление бензола над комплексом $I \cdot \text{C}_6\text{H}_6(\text{тв})$ выше, чем ферроцена над $I \cdot \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{тв})$, следовательно, связи ферроцена

с каркасом I должны быть сильнее, чем в случае бензола.

Полагая, что энергия связи — это изменение энергии Гиббса в процессе связывания 1 моля ферроцена I молем каркаса (процесс, обратный изученному нами), получаем:



Для подобного процесса в случае бензола $\Delta G_{426}^0 = -14.39 \text{ кДж/моль}$ [16].

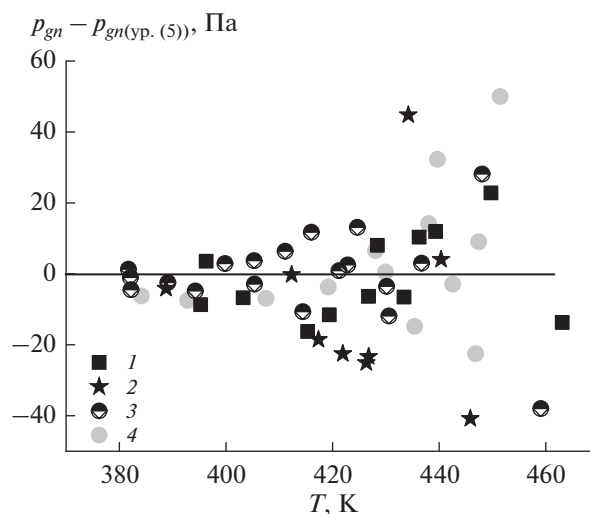


Рис. 4. Отклонения нормированных экспериментальных давлений (p_{gn}) от рассчитанных по уравнению (5).

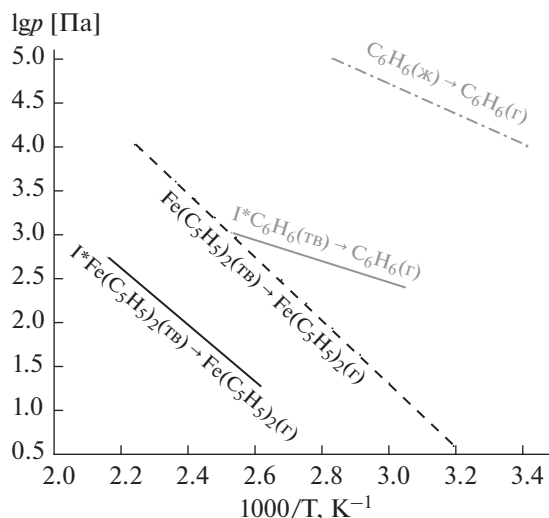


Рис. 5. Давление паров ферроцена над $I \cdot Fe(C_5H_5)_2(тв)$ и бензола над $I \cdot C_6H_6(тв)$ по сравнению с чистыми соединениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами изучен процесс перехода ферроцена в газовую фазу из комплексов состава $[Zn_4(dmf)(ndc)_4(ur)_2] \cdot nFe(C_5H_5)_2(тв)$, $0.65 \leq n \leq 3.97$. Полученные результаты доказывают энергетическую эквивалентность молекул ферроцена, принимающих участие в парообразовании. Из экспериментальных данных рассчитана летучесть ферроцена ($\ln(p/p^\circ)$) и термодинамические параметры изученного процесса ($\Delta_{пр}H_{T_{cp}}^0$, $\Delta_{пр}S_{T_{cp}}^0$, $\Delta_{пр}G_{T_{cp}}^0$). Порядок величины энергии Гиббса указывает на физическую адсорбцию ферроцена на полимере. Количественная информация о процессах сорбции гостей на металлоорганических координационных полимерах может быть использована для синтеза функциональных материалов с заданными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Emat H.E., Abdelhameed R.M., Ahmed H.B.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 5. P. 104386. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104386>
2. *Hankari S., Bousmina M., Kadib A.* // Prog. Mater. Sci. 2019. V. 106. P. 100579. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100579>
3. *Humby J.D., Benson O., Smith G.L. et al.* // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 1098. <https://doi.org/10.1039/C8SC03622E>
4. *Kato S., Drout R.J., Farha O.K.* // Cell Rep. Phys. Sci. 2020. V. 1. P. 100006. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2019.100006>
5. *Wei Y.-B., Wang M.-J., Luo D. et al.* // Mater. Chem. Front. 2021. V. 5. P. 2416. <https://doi.org/10.1039/D0QM01097A>
6. *Drout R.J., Kato S., Chen H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 28. P. 12357. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c04668>
7. *Sha F., Tai T.-Y., Gaidimas M.A. et al.* // Langmuir. 2022. V. 38. № 22. P. 6771. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00812>
8. *Cuadrado-Collados C., Rojas-Mayorga C.K., Saavedra B. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 18. P. 11699. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01381>
9. *Ukrainitseva E.A., Manakov A.Yu., Samsonenko D.G. et al.* // J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 2013. V. 77. P. 205. <https://doi.org/10.1007/s10847-012-0234-5>
10. *Huang Zh., Yu H., Wang L. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 430. P. 213737. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213737>
11. *Liu J., Wächter T., Irmeler A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 18. P. 9824. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01792>
12. *Wang J., Han G., Wang L. et al.* // Small. 2018. V. 14. № 15. P. 1704282. <https://doi.org/10.1002/smll.201704282>
13. *Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Samsonenko D.G. et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 13918. <https://doi.org/10.1039/C5CC05779E>

14. *Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 2196.
<https://doi.org/10.1039/C0DT00999G>
15. *Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 17. P. 9702.
<https://doi.org/10.1021/ic400940w>
16. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Sapchenko S.A. et al.* // JCT. 2013. V. 57. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.021>
17. *Fulem M., Růžička K., Červinka C. et al.* // JCT. 2013. V. 57 P. 530.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.07.023>
18. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 46.
19. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G.* // JCT. 2013. V. 57. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.005>
20. *Zelenina L.N., Titov V.A., Chusova T.P. et al.* // JCT. 2003. V. 35. P. 1601.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00123-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00123-X)
21. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V. et al.* // JCT. 2020. V. 141. P. 105958.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105958>
22. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V. et al.* // JCT. 2021. V. 158. P. 106424.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106424>
23. *Титов В.А., Коковин Г.А.* // Математические методы в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.
24. *Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники* / Под ред. Смирновой Т.П. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 175 с.
25. *Zelenina L.N., Chusova T.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1984.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X21100097>
26. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.