

УДК 54-145.16:532.74:541.571.9:541.65

**КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ  $H_2O$  И  $CH_3OH$  ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПРОСТЕЙШИХ УСТОЙЧИВЫХ ДИСОЛЬВАТОВ ПРОТОНА И ИХ СОЛЬВАТАЦИИ В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ  $KOH$  И  $CH_3OK$** **Е.Г. Тараканова<sup>1</sup>, Г.В. Юхневич<sup>1</sup>, И.С. Кислина<sup>2</sup>, В.Д. Майоров<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

E-mail: egtar@igic.ras.ru

<sup>2</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

E-mail: proton@chph.ras.ru

*Статья поступила 29 марта 2016 г.*

Методами ИК спектроскопии и квантовой химии изучена конкуренция между молекулами воды и метанола при образовании простейших устойчивых дисольватов протона и их последующей сольватации на примере растворов  $KOH$  в  $CH_3OH$  и  $CH_3OK$  в  $H_2O$  с близкой стехиометрией (~1:3—3,5). Определены состав и строение присутствующих в этих растворах комплексов: они представляют собой гетероионы  $(CH_3O \cdots H \cdots OH)^-$ , сольватированные двумя одинаковыми молекулами растворителя. Отсутствие в обоих случаях второго возможного вида комплексов  $(CH_3OH \cdot (CH_3O \cdots H \cdots OCH_3)^- \cdot H_2O$  или  $CH_3OH \cdot (HO \cdots H \cdots OH)^- \cdot H_2O$ ), по-видимому, обусловлено стехиометрическими составами исследованных растворов. Показано, что расчет комплексов линейного строения с сильными (~15—30 ккал/моль) Н-связями, выполненный методом ТФП (B3LYP/6-31++G(d,p)), с хорошей точностью воспроизводит ИК спектры растворов, состоящих преимущественно из таких комплексов.

DOI: 10.15372/JSC20170110

**Ключевые слова:** водно-метанольные растворы, водородная связь, сольватация, дисольваты протона, строение Н-связанных комплексов,  $KOH$ ,  $CH_3OK$ , ИК спектры, квантово-химический расчет.

**ВВЕДЕНИЕ**

Одной из актуальных задач кислотно-основного катализа является выяснение механизма каталитического действия растворов сильных оснований. В ходе ее решения исследуются состав, структура и условия образования простейших устойчивых сольватов иона  $OH^-$  [1—3]. К настоящему времени установлено, что при диссоциации гидроксидов и алкоксидов в водных, спиртовых и водно-спиртовых растворах образуются отрицательно заряженные дисольваты протона с сильной квазисимметричной Н-связью  $((HO \cdots H \cdots OH)^-$ ,  $(RO \cdots H \cdots OH)^-$  или  $(RO \cdots H \cdots OR)^-$ ), которые подвергаются дальнейшей сольватации [3—7]. Характерной особенностью ИК спектров подобных ионов в растворах является интенсивное непрерывное поглощение (НП) в диапазоне частот от 700 до 3500  $cm^{-1}$  [6—9].

Каталитическая активность растворов сильных оснований определяется равновесным составом присутствующих в них ионов и соотношением концентраций компонентов растворителя [10]. Отметим, что конкуренция между молекулами растворителя наблюдается не только

в стадиях образования и сольватации дисольватов протона, но и в стадии образования исходного иона, входящего в состав дисольвата протона [ 11—13 ]:



Смещение положения равновесия (1) приводит к изменению соотношения концентраций компонентов водно-спиртового растворителя.

Для практического использования в качестве каталитических сред предпочтительными являются водно-спиртовые растворы гидроокисей, поскольку растворимость органических субстратов в них значительно выше, чем в водных растворах щелочей, а растворимость алкоксидов выше, чем в растворах спиртов [ 5 ]. Для прогнозирования каталитической активности водно-спиртовых растворов гидроксидов необходимо знать состав присутствующих в них простейших устойчивых дисольватов протона и их сольватных оболочек.

Цель настоящей работы состояла в изучении методами ИК спектроскопии и квантовой химии конкуренции между молекулами воды и метанола при образовании простейших устойчивых дисольватов протона и их последующей сольватации в водно-метанольных растворах сильных оснований. В качестве объектов исследования были выбраны растворы  $\text{CH}_3\text{OK}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OK}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ . Предполагалось, что сочетание двух использованных методов позволит установить состав и строение образующихся в этих растворах дисольватов протона и определить характер сольватации каждого из них молекулами растворителя.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов использовали  $\text{KOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OK}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  марки ХЧ и дважды перегнанную воду. Растворы готовили весовым методом. Для расчета молярных концентраций компонентов измеряли плотности растворов.

ИК спектры получали при температуре 30 °С методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [ 14 ] на приставке с призмами из Ge, которые обеспечивали угол падения излучения 30° и число отражений 8 или 10 (в зависимости от толщины использованного кристалла) при заполнении раствором обеих полостей, примыкающих к кристаллу Ge. Эффективная толщина поглощающего слоя на частоте 2000  $\text{cm}^{-1}$  составляла 3,37 или 4,21 мкм соответственно. Спектры регистрировали в диапазоне частот от 700 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК спектры МНПВО растворов  $\text{CH}_3\text{OK}$  и  $\text{KOH}$  в метаноле и воде. Стехиометрические составы этих растворов даны в табл. 1. Отметим, что составы растворов 2 и 3 выбирали так, чтобы большая часть молекул растворителя участвовала либо в образовании, либо в сольватации дисольватов протона, что облегчает сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными (ввиду отсутствия в последних полос свободных молекул растворителя). Во всех спектрах в широком диапазоне частот присутствует НП, на фоне которого проявляется

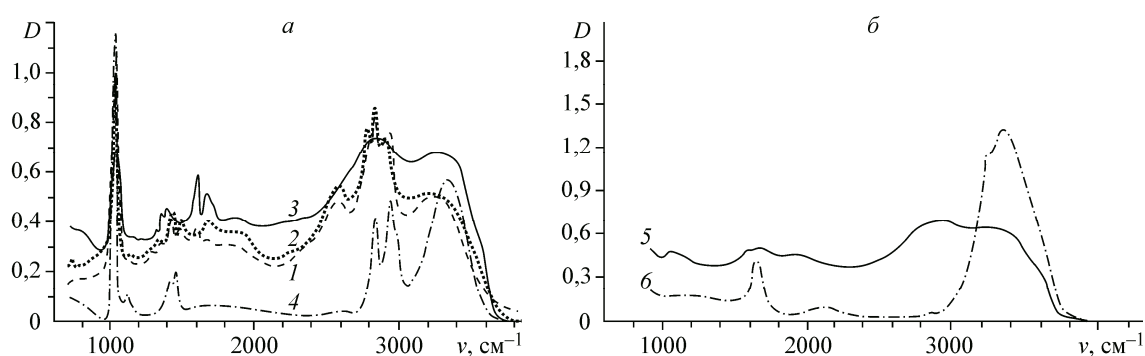


Рис. 1. ИК спектры МНПВО растворов:  $\text{CH}_3\text{OK}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1),  $\text{KOH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2),  $\text{CH}_3\text{OK}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (4),  $\text{KOH}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (5),  $\text{H}_2\text{O}$  (6)

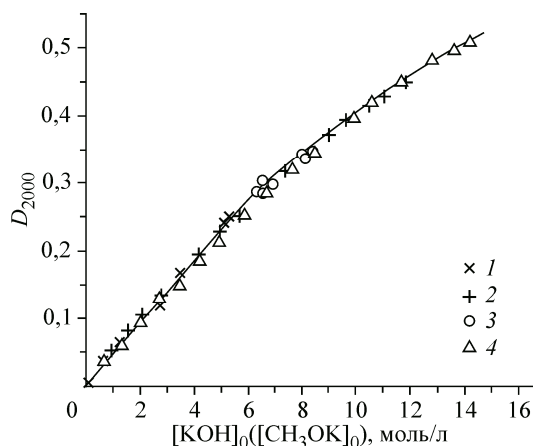


Рис. 2. Зависимости оптической плотности  $D_{2000}$  от концентраций  $\text{CH}_3\text{OK}$  (1) и  $\text{KOH}$  (2)—(4) в растворах:  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1), 10 мол.%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 90 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$  (2), от 20 до 85 мол.%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — от 80 до 15 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{H}_2\text{O}$  (4)

ряд полос различной интенсивности. Имеющиеся литературные данные [4—6] позволяют сравнить молярные коэффициенты непрерывного поглощения ( $\epsilon_{\text{НП}}$ ) в ИК спектрах водных, метанольных и водно-метанольных растворов  $\text{KOH}$  и  $\text{CH}_3\text{OK}$ . На рис. 2 представлены зависимости оптических плотностей НП на частоте  $2000\text{ см}^{-1}$  от концентраций основания в таких растворах. Замедление роста  $D_{2000}$  в концентрированных растворах  $\text{KOH}$  обусловлено снижением

от двух до одного степени сольватации присутствующих в них дисольватов протона.

Из рис. 2 видно, что независимо от состава центрального иона —  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  или  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$  — и его сольватации молекулами воды или метанола экспериментальные данные укладываются на одну кривую. Это означает, что молярные коэффициенты НП указанных частиц на частоте  $2000\text{ см}^{-1}$  совпадают. Такая же закономерность для  $\epsilon_{\text{НП}}$  соблюдается и на других частотах НП. Таким образом, по значениям  $\epsilon_{\text{НП}}$  невозможно проследить конкуренцию между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  при образовании ионов с сильными квазисимметричными Н-связями и их сольватации в водно-метанольных растворах  $\text{KOH}$  и  $\text{CH}_3\text{OK}$ . Поэтому для интерпретации полученных ИК спектров необходимы данные о частотах колебаний сольватированных ионов, которые могут образовываться в исследуемых растворах в результате конкуренции между молекулами воды и метанола.

При изучении сольватации ионов  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  и  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$  в растворах было показано, что для них энергетически наиболее выгодна сольватация двумя молекулами растворителя [5, 6]. Если же концентрация растворителя для этого недостаточна, раствор содержит смесь ди- и моносольватов ионов. Из стехиометрии растворов 1—3 (см. табл. 1) следует, что в них образуются преимущественно дисольваты протона с сильными квазисимметричными Н-связями, сольватированные двумя молекулами\*. Поэтому для отнесения полос поглощения в спектрах этих растворов с экспериментом сравнивали рассчитанные частоты колебаний ионов  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  и  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  в "свободном" и дважды сольватированном (через неподеленные пары электронов атомов кислорода мостика  $\text{O}_1\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2$ ) состояниях.

Т а б л и ц а 1

Стехиометрические составы исследованных растворов

Состав раствора	$[\text{KOH}]_0$ , моль/л	$[\text{CH}_3\text{OK}]_0$ , моль/л	$[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ , моль/л	$[\text{H}_2\text{O}]_0$ , моль/л
Раствор 1 $\text{CH}_3\text{OK}$ в $\text{CH}_3\text{OH}$	0	5,23	20,86	0
Раствор 2 $\text{KOH}$ в $\text{CH}_3\text{OH}$	6,86	0	21,79	0
Раствор 3 $\text{CH}_3\text{OK}$ в $\text{H}_2\text{O}$	0	9,6	0	35,68
Раствор 4* $\text{KOH}$ в $\text{H}_2\text{O}$	14,13	0	0	40,70

\* Данные из работы [6].

\* Далее "дисольваты протона", как правило, будем называть "ионами  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  и  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ ", а основные исследуемые в настоящей работе комплексы — "дисольватами ионов  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  и  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ ".

Т а б л и ц а 2

Энергии образования дисольватов протона ( $\Delta E$ , ккал/моль) и их сольватации двумя молекулами ( $\Delta E^{\text{solv}}$ , ккал/моль). Параметры водородных мостиков: значения длин связей ( $R_{\text{O}_1 \cdots \text{H}}$ ,  $r_{\text{H} \cdots \text{O}_2}$ , Å) и угла  $\gamma$  (град.), степень асимметрии ( $\rho = R_{\text{O}_1 \cdots \text{H}} / r_{\text{H} \cdots \text{O}_2}$ )

Система*	$\Delta E$ и ( $\Delta E^{\text{solv}}$ )	$R_{\text{O}_1 \cdots \text{H}}$	$r_{\text{H} \cdots \text{O}_2}$	$\gamma$	$R+r$	$\rho = R/r$
$(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$	25,9**, 33,4***	1,424	1,078	176	2,502	1,321
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	(38,0)	1,395	1,083	178	2,478	1,288
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	(37,1)	1,365	1,098	178	2,463	1,243
$\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	(37,3)	1,340	1,114	179	2,454	1,203
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	(37,2)	1,330	1,117	180	2,447	1,191
$(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^-$	27,4	1,306	1,133	177	2,439	1,153
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	(36,4)	1,372	1,090	179	2,462	1,259
$\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	(36,1)	1,348	1,103	179	2,451	1,222
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	(36,1)	1,329	1,112	178	2,441	1,195
$(\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$	30,2	1,318	1,147	178	2,465	1,149
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	(40,1)	1,340	1,117	179	2,457	1,200
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	(40,2)	1,296	1,146	179	2,442	1,131
$\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	(39,7)	1,283	1,156	179	2,439	1,110

\* При записи "исходного" иона сначала следует длинная ( $R_{\text{O}_1 \cdots \text{H}}$ ), а потом — короткая ( $r_{\text{H} \cdots \text{O}_2}$ ) связь.

\*\* Энергия образования  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$  из молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и аниона  $\text{CH}_3\text{O}^-$ .

\*\*\* Энергия образования  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$  из молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  и аниона  $\text{OH}^-$ .

Т а б л и ц а 3

Сродство к протону (РА, ккал/моль) молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и их анионов

$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{PA}_{\text{CH}_3\text{OH}} / \text{PA}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{OH}^-$	$\text{CH}_3\text{O}^-$	$\text{PA}_{\text{CH}_3\text{O}^-} / \text{PA}_{\text{OH}^-}$	Источник
171,7	187,1	1,090	395,3	387,8	0,981	Настоящий расчет
164	182	1,110	391	379	0,969	[ 16 ]
165,0	180,1	1,092	—	—	—	[ 17 ]
166,5	182,0	1,093	—	—	—	[ 18 ]

Расчет всех необходимых для решения поставленной задачи характеристик дисольватов ионов выполняли методом ТФП (B3LYP/6-31++G(d,p)) по программе GAUSSIAN 09 [ 15 ]. При этом рассмотрели все возможные варианты сольватации каждого из ионов\* — двумя молекулами воды, двумя молекулами метанола, молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (в случае гетероиона  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$  возможны два способа их расположения). Основные\*\* энергетические и структурные параметры всех систем приведены в табл. 2, а найденные из расчета данные о сродстве к протону (РА) рассматриваемых частиц — в табл. 3. Сравнение вычисленных значений РА с известными из эксперимента показало, что выбранный способ расчета позволяет хорошо воспроизводить абсолютные (средняя погрешность 2,8 %) и относительные (средняя погрешность 0,9 %) значения РА молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и их анионов (см. табл. 3). Следовательно-

\* Часть данных для иона  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  была получена ранее в работе [ 6 ].

\*\* Из результатов настоящего расчета здесь и далее будут рассмотрены лишь те, которые необходимы для решения поставленной задачи.

но, его применение при изучении конкуренции между молекулами воды и метанола в процессах сольватации корректно.

Из данных табл. 2 видно, что энергия присоединения к ионам  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$  и  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  любых двух молекул почти не зависит от их природы (вариация значений  $\Delta E^{\text{solv}}$  для разных пар молекул 1—2,5 %) и мало зависит от природы иона (различие величин  $\Delta E^{\text{solv}}$  для разных ионов <10 %). Близость прочностей "боковых" водородных мостиков в разных дисольватах ионов (диапазон изменения длин их связей  $r_{\text{O}_1\cdots\text{H}_1} < 4,3\%$ , а связей и  $r_{\text{O}_2\cdots\text{H}_2} < 4,6\%$ ) говорит о близости протонодонорных способностей молекул воды и метанола. Этот вывод согласуется с результатами экспериментальных и расчетно-теоретических работ [19—22], из которых следует, что относительное различие протонодонорных свойств указанных молекул меньше различия их протоноакцепторных свойств (составляющего, как видно из табл. 3, ~9 %). В таком случае молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  имеют примерно равные шансы оказаться в сольватной оболочке иона, а ее состав будет определяться отношением равновесных концентраций тех молекул обоих растворителей, которые не входят в дисольваты протона.

Отметим, что длины мостиков  $\text{O}_1\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2$  в ионах ( $2,47\pm 0,03 \text{ \AA}$ ) и их углы  $\gamma$  ( $178\pm 2^\circ$ ) слабо зависят от состава дисольвата иона, а степень асимметрии мостиков ( $\rho = R_{\text{O}_1\cdots\text{H}}/r_{\text{H}\cdots\text{O}_2}$ ) — сильно (см. табл. 2). Соотношения длин Н-связей в гомоионах  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  ( $\rho = 1,149$ ) и  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$  ( $\rho = 1,153$ ) практически одинаковы. Наиболее асимметричным ( $\rho = 1,321$ ) является самый длинный мостик  $\text{O}_1\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2$  ( $R_{\text{O}_1\text{O}_2} = 2,502 \text{ \AA}$ ), принадлежащий гетероиону, а наименее асимметричным ( $\rho = 1,110$ ) — короткий мостик дигидрата иона  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  ( $R_{\text{O}_1\text{O}_2} = 2,439 \text{ \AA}$ ). Зависимость между степенью асимметрии и длиной мостиков  $\text{O}_1\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2$  в дисольватах ионов  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  и  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  носит экспоненциальный характер, однако на начальном участке (при  $\rho < 1,17$ ) она близка к линейной (рис. 3, а).

Согласно расчету, самые сильные полосы в ИК спектре каждого комплекса отвечают валентным антисимметричным колебаниям Н-связей трех его водородных мостиков\*. Колебания фрагмента  $\text{O}_1\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2$  —  $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{as}}$  (табл. 4), как правило, самые интенсивные, а колебания мостиков, образованных молекулами растворителя с атомами  $\text{O}_1$  ( $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{asR}}$ ) и  $\text{O}_2$  ( $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{asr}}$ ), менее интенсивны (на ~20 и ~50 % соответственно). Некоторые дисольваты ионов имеют по несколько

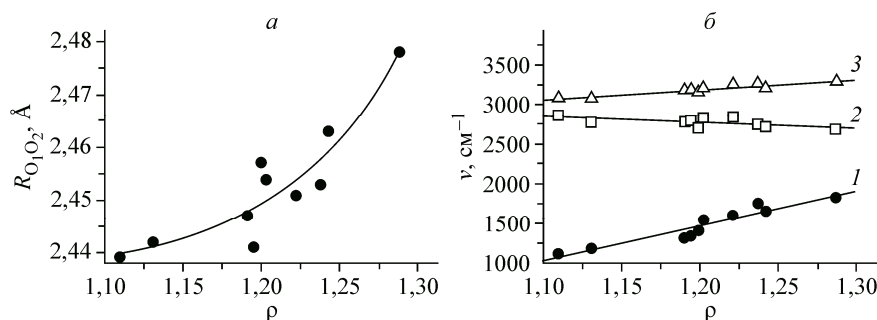


Рис. 3. Зависимость длины фрагмента  $\text{O}_1\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2$  в дисольватах ионов  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-$  и  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  от степени его асимметрии (а); зависимость частот валентных антисимметричных колебаний водородных мостиков  $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{as}}$  (1),  $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{asR}}$  (2) и  $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{asr}}$  (3) от степени их асимметрии (б)

\* В дальнейшем для краткости вместо "валентное антисимметричное колебание Н-связей водородного мостика  $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{as}}$ " будем писать "колебание мостика (или фрагмента)  $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{as}}$ ". Колебания  $\nu_{\text{OH}_2}^{\text{as}}$  боковых мостиков, по сути, являются валентными колебаниями образующих Н-связь групп ОН молекул растворителя.

Т а б л и ц а 4

Измеренные и рассчитанные частоты колебаний ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) комплексов  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образующихся в растворах **1**, **2** и **3** соответственно

Раствор $\text{CH}_3\text{OK}$ в $\text{CH}_3\text{OH}$	$(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	Раствор $\text{KOH}$ в $\text{CH}_3\text{OH}$	$(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	Раствор $\text{CH}_3\text{OK}$ в $\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение колебаний*
1027	1066	1027	1095	1025	1093	$\nu_{\text{CO}} (\gamma^{\perp R}; \nu_{\text{OH}}^{\text{as}})^{**}$
1120	1116	1125	1126	~1150	1181	$\alpha_{\text{OCH}} (\gamma^{\perp R})$
1435	1346	1425	1442	1340	1345	$\alpha_{\text{CH}_3}^{\text{s}} (\nu_{\text{OH}}^{\text{as}})$
1470	1471	1480	1471	1380	1392	$\alpha_{\text{CH}_3}^{\text{s}} (\gamma^{\perp})$
1595	1579	1680	1654	1592	1539	$\nu_{\text{OH}}^{\text{as}} (\alpha_{\text{CH}_3}^{\text{s}})$
1655	1622	—	1700	1650	1670	$\gamma^{\perp} (\alpha_{\text{HOH}})$
~2575	2789	~2580	2715	~2810****	2930	$\nu_{\text{OH}}^{\text{as R}}$
~2770***	2871—3046 12 колебаний	2770***	2867—3017 9 колебаний	Не видна	2836—2898 3 колебания	Валентные колебания групп $\text{CH}_3$
2825***		2823***		Не видна		
2925***		~2890***		Не видна		
~3230	3188	~3200	3211	~3250	3199	$\nu_{\text{OH}}^{\text{as r}}$

\* Обозначения, принятые при записи форм колебаний:  $\nu$  — валентное колебание,  $\alpha$  — деформационное колебание,  $\gamma^{\perp}$  — колебание мостикового протона в перпендикулярном мостику направлении;  $^{\text{s}}$  и  $^{\text{as}}$  — симметричное и антисимметричное колебания;  $^{\text{R}}$  (и  $^{\text{r}}$ ) — маркировка естественных координат, расположенных с той же стороны от центрального протона, что и связь  $R_{\text{O}_1 \cdots \text{H}} (r_{\text{H} \cdots \text{O}_2})$ .

\*\* В скобках приведены естественные координаты, изменения которых также вносят заметный вклад в форму колебания.

\*\*\* Частоты максимумов суммарных контуров полос, не учитывавшиеся при вычислении величин  $\delta$  и  $\sigma$ .

\*\*\*\* Частота максимума суммарного контура полосы  $\nu_{\text{OH}}^{\text{as R}}$  и трех полос валентных колебаний групп  $\text{CH}_3$ .

колебаний, при которых происходит смещение центрального протона вдоль Н-связи. Все они, с большой вероятностью, могут быть видны в спектре поглощения раствора. Частоты рассматриваемых колебаний дисольватов ионов  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$  и  $(\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$  практически линейно зависят от степени асимметрии их водородных мостиков (см. рис. 3, б). При этом по мере смещения протона от центра значения частот  $\nu_{\text{OH}}^{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{OH}}^{\text{as r}}$  возрастают, а  $\nu_{\text{OH}}^{\text{as R}}$  — убывают. Из рис. 3, б также следует, что полосы поглощения фрагмента  $\text{O}_1 \cdots \text{H} \cdots \text{O}_2$  и мостиков, связывающих его с молекулами растворителя, лежат в не пересекающихся друг с другом интервалах: ~1050—1830, ~2680—2930 ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{as R}}$ ) и ~3100—3300  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{as r}}$ ).

Переходя к анализу результатов эксперимента, отметим, что ИК спектры растворов **1** и **2** отличаются друг от друга значительно меньше, чем от спектра раствора **3** (см. рис. 1). При этом существенные и наиболее четко фиксируемые различия трех сравниваемых спектральных кривых наблюдаются в области 1330—1800  $\text{см}^{-1}$ . Начнем рассмотрение с раствора **1**. В данном растворе все ионы  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^-$  сольватированы дважды. Этот вывод следует из зависимости, представленной на рис. 2: все точки для растворов  $\text{CH}_3\text{OK}$  в метаноле располагаются на линейном участке кривой.

Сопоставление частот колебаний комплекса  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  с частотами максимумов поглощения раствора **1** показало, что они достаточно хорошо согласуются.



Это позволило сделать отнесение интенсивных полос экспериментального спектра (см. табл. 4) и оценить погрешность описания эксперимента расчетом. Для того чтобы данная оценка была максимально строгой, использовали два независимых параметра — среднее относительное отклонение вычисленных частот от измеренных ( $\delta$ , %) и взаимное расположение полос в спектре ( $\sigma$ , %). Последний параметр оценивали, приняв величину частотного интервала  $\Delta$ , в котором лежат все анализируемые полосы колебаний, за 100 %, выразив в процентах расстояния ( $\nu_j - \nu_i$ ) между всеми соседними парами полос и вычислив среднее отклонение расчетных значений  $(\nu_j - \nu_i)/\Delta$  от экспериментальных. Полученные величины  $\delta$  (2,88 %) и  $\sigma$  (5,01 %) отражают точность, с которой расчет частот колебаний изолированного Н-связанного комплекса воспроизводит спектр состоящего из таких комплексов раствора.

Судя по стехиометрии раствора **2**, в нем наиболее вероятно образование комплексов  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В этом растворе может присутствовать преимущественно один из указанных комплексов или их смесь. Оценка доли дисольватов ионов в растворе **2**, сделанная на основании изменения коэффициента НП (см. рис. 2), показала, что они составляют не менее 90 % от всех ионов, находящихся в данном растворе (остальные ионы образуют Н-связь с одной молекулой растворителя). Поэтому сравнение колебательного спектра раствора **2** с рассчитанными спектрами комплексов  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  корректно.

В результате такого сравнения было установлено, что только частоты колебаний комплекса  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  согласуются с экспериментом (см. табл. 4):  $\delta = 2,23$ ,  $\sigma = 3,28$  %. При этом в измеренном спектре нет явных признаков присутствия в растворе комплексов  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В противном случае в нем обязательно была бы полоса, расположенная на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  выше полосы  $1680 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичным образом было показано, что раствор **2** не содержит других дисольватов ионов в количествах, регистрируемых методом ИК спектроскопии.

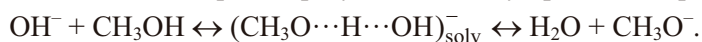
Похожая ситуация наблюдается и для раствора **3**, из стехиометрического состава которого видно, что в больших концентрациях в нем могут присутствовать комплексы  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  или их смесь. Доля дисольватов ионов, оцененная на основании изменения значения  $\epsilon_{2000}$ , в данном случае составляет  $\sim 80$  %. Сравнение колебательных спектров обоих комплексов с экспериментом показало, что в растворе **3** образуется практически только дигидрат гетероиона  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Его рассчитанный спектр хорошо согласуется с измеренным (см. табл. 4):  $\delta = 2,62$  %,  $\sigma = 3,35$  %. При этом ни комплекс  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ни другие дисольваты ионов методом колебательной спектроскопии в растворе **3** обнаружены не были.

Попробуем понять, почему в изученных растворах формируются именно дисольваты гетероиона. Из значений энергий образования и энергий сольватации ионов  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^-$  и  $(\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$  следует (см. табл. 2), что комплекс  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  ( $\Delta E + \Delta E^{\text{solv}} = 70,5$  ккал/моль), доминирующий в растворе **2**, менее энергетически выгоден, чем комплекс  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E + \Delta E^{\text{solv}} = 86,4$  ккал/моль). Такая же ситуация имеет место в растворе **3**. Присутствующий в нем комплекс  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E + \Delta E^{\text{solv}} = 63,2$  ккал/моль) менее стабилен, чем комплекс  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E + \Delta E^{\text{solv}} = 70,3$  ккал/моль). Значит, в процессе образования дисольватов ионов в растворах сильных оснований решающую роль играет не суммарная энергия  $\Delta E + \Delta E^{\text{solv}}$ , а какой-то другой фактор.

Предположим, что таким фактором является  $\Delta E$  — характеристика дисольвата протона. В растворе **2** энергия образования гетероиона из молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  и иона  $\text{OH}^-$  ( $\Delta E = 33,4$  ккал/моль) заметно превышает энергию образования иона  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^-$  ( $\Delta E = 27,4$  ккал/моль), появление которого в данном растворе становится возможным лишь при смещении равновесия (1) вправо. В растворе **3**, напротив, энергия образования гетероиона из молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и иона  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ( $\Delta E = 25,9$  ккал/моль) меньше энергии образования иона

$(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  ( $\Delta E = 30,2$  ккал/моль). Следовательно,  $\Delta E$  — не решающий фактор. Однако и в этом растворе необходимым условием появления гомоиона является смещение равновесия (1) в другую сторону (в данном случае влево).

Таким образом, практическое отсутствие или малое (до ~10—15 %) содержание в растворах **2** и **3** второго возможного вида комплексов  $(\text{CH}_3\text{OH}\cdot(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-\cdot\text{H}_2\text{O}$  в растворе **2** и  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-\cdot\text{H}_2\text{O}$  в растворе **3**) формально можно объяснить тем, что равновесие (1) в растворе **2** в значительной степени смещено влево, а в растворе **3** — вправо. В обоих случаях сольватированные ионы  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  (обозначим их  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})_{\text{solv}}^-$ ) являются промежуточными комплексами, которые образуются по ходу протекания реакции (1):



При этом в обоих случаях — при растворении КОН в метаноле и  $\text{CH}_3\text{OK}$  в воде — первоначально образуются именно ионы  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ . Сольватация их возможна (как следует из составов растворов **2** и **3**) только одинаковыми молекулами растворителя — метанола и воды соответственно. Комплексы  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})_{\text{solv}}^-*$  содержат самые прочные в растворе Н-связи\*\*. В ~80—90 % таких комплексов гетероин дважды сольватирован, т.е. находится в наиболее энергетически выгодном для себя состоянии. Кроме того, в обоих растворах низка (~10—20 %) концентрация молекул растворителя, не входящих в первую сольватную оболочку иона  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ , воздействие которых посредством кооперативных или иных механизмов, возможно, привело бы к изменению состава центрального иона и появлению комплексов  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)_{\text{solv}}^-$  (при растворении КОН в метаноле) или  $(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})_{\text{solv}}^-$  (при растворении  $\text{CH}_3\text{OK}$  в воде).

Изменение состава центрального иона наиболее вероятно при варианте сольватации ионов  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  одной молекулой воды и одной молекулой метанола, реализующемся в комплексе  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot(\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-\cdot\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 2). Такой тип сольватации, приводящий к переходу центрального протона от иона  $\text{OH}^-$  к иону  $\text{CH}_3\text{O}^-$  и ослаблению обеих связей мостика, будет наблюдаться в растворах КОН и  $\text{CH}_3\text{OK}$  в водно-метанольных смесях. В зависимости от соотношения концентраций компонентов растворителя в таких растворах будут одновременно присутствовать гетеродисольваты и один из гомодисольватов в разных пропорциях (как это происходит в водно-метанольных растворах кислот [23, 24]). Присутствие же практически только ионов  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})_{\text{solv}}^-$  в исследованных растворах КОН в метаноле и  $\text{CH}_3\text{OK}$  в воде может быть следствием стехиометрических составов этих растворов, обеспечивающих условия для образования гетероионов  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$  и сольватации их одинаковыми молекулами растворителя.

## ВЫВОДЫ

Методами ИК спектроскопии и квантовой химии изучена конкуренция между молекулами воды и метанола при образовании простейших устойчивых дисольватов протона и их последующей сольватации в растворах КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OK}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  с близкой стехиометрией (~1:3—3,5).

Определены состав и строение присутствующих в этих растворах комплексов: они представляют собой гетероины  $(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-$ , сольватированные двумя одинаковыми молекулами растворителя. Высказано предположение, что практическое отсутствие в обоих случаях второго возможного вида сольватных комплексов  $(\text{CH}_3\text{OH}\cdot(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCH}_3)^-\cdot\text{H}_2\text{O}$  или

\* Параметры их мостиков  $\text{O}_1\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2$  близки к параметрам оптимальной конфигурации гетероина, т.е. протон находится ближе к атому кислорода гидроксильного иона, чем к атому кислорода метилат-иона.

\*\* Расстояния  $R_{\text{O}_1\cdots\text{H}}$ ,  $r_{\text{O}_1\cdots\text{H}_1}$  и  $r_{\text{O}_2\cdots\text{H}_2}$ , выраженные в процентах от расстояния  $r_{\text{H}\cdots\text{O}_2}$ , в комплексе  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  составляют 124, 141 и 153 %, а в комплексе  $\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH})^-\cdot\text{H}_2\text{O}$  — 120, 144 и 152 %.



$\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) обусловлено стехиометрическими составами исследованных растворов.

Установлено, что положение протона в мостиках ионов  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OCH}_3)^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$ ,  $(\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH})^-$  и частоты валентных колебаний этих мостиков ощутимо зависят от характера сольватации иона молекулами растворителя. При этом интенсивные полосы поглощения трех водородных мостиков каждого из комплексов лежат в не пересекающихся друг с другом интервалах частот.

Показано, что расчет комплексов линейного строения с сильными ( $\sim 15$ — $30$  ккал/моль) Н-связями, выполненный методом ТФП (V3LYP/6-31++G(d,p)), с хорошей точностью воспроизводит экспериментальные ИК спектры растворов, состоящих преимущественно из таких комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vener M.V., Librovič N.B. // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2009. – **28**. – P. 407.
2. Vener M.V., Shenderovich I.G., Rykounov A.A. // *Theor. Chem. Acc.* – 2013. – **132**. – P. 1361.
3. Yuhnevich G.V., Tarakanova E.G., Maiorov V.D., Librovič N.B. // *J. Mol. Struct.* – 1992. – **265**. – P. 237.
4. Майоров В.Д., Либрович Н.Б. // *Журн. физ. химии.* – 1976. – **50**, № 11. – С. 2817.
5. Майоров В.Д., Либрович Н.Б., Бикбаева Г.Г., Винник М.И. // *Журн. физ. химии.* – 1978. – **52**, № 5. – С. 1206.
6. Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Кислина И.С., Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // *Хим. физика.* – 2016. – **35**, № 5. – С. 36.
7. Schiöberg D., Zundel G. // *J. Chem. Soc. Far. Trans. II.* – 1973. – **69**. – P. 771.
8. Mandal A., Ramasesha K., De Marco L., Tokmakoff A. // *J. Chem. Phys.* – 2014. – **140**. – P. 204508.
9. Smiechowski M., Stangret J. // *J. Mol. Struct.* – 2007. – **834-836**. – P. 239.
10. Кислина И.С., Сысоева С.Г., Либрович Н.Б. // *Хим. физика.* – 1999. – **18**, № 2. – С. 51.
11. Komers K., Machek J., Stloukal R. // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* – 2001. – **103**. – P. 359.
12. Platonov A.Y., Kurzin V., Evdokimov A.N. // *J. Solution Chem.* – 2010. – **39**. – P. 335.
13. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 4. – С. 623.
14. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. – М.: Мир, 1970. (*Harrick N.J. Internal Reflection Spectroscopy.* – N.Y.-L.- Sidney: J. Wiley Interscie., 1967.)
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., J.C. Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant, Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision A.02 / Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.*
16. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия в 4 т.* – М.: Бином, 1999.
17. Hunter E.P.L., Lias S.G. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1998. – **27**, N 3. – P. 413.
18. Конпель И.А. Протолитические свойства родственных лигнину фенолов в смешанных растворителях вода—ацетон и вода—диоксан. – Дисс. ... д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР. Москва, 1985.
19. Bakkas N., Bouteiller Y., Louteiller A., Perchard J.P., Racine S. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **99**, N 5. – P. 3335.
20. Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. // *J. Chem. Phys.* – 1977. – **66**, N 9. – P. 4065.
21. Huisken F., Stemmler M. // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – **180**, N 4. – P. 332.
22. Nedić M., Wassermann T.N., Larsen R.W., Suhm M.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 14050.
23. Майоров В.Д., Кислина И.С., Волошенко Г.И., Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // *Хим. физика.* – 2012. – **31**, № 9. – С. 28.
24. Кислина И.С., Майоров В.Д., Сысоева С.Г. // *Хим. физика.* – 2013. – **32**, № 7. – С. 39.