

УДК 541.182.02:543.422.4

**СТРУКТУРА И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ПРОТОНА
В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ TRITON N-42
ПРИ ИНЪЕКЦИОННОЙ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ HCl****Т.Ю. Подлипская, А.И. Булавченко**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: tatyana@niic.nsc.ru

Статья поступила 1 декабря 2015 г.

С доработки — 29 декабря 2015 г.

Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что в обратных мицеллах Triton N-42 в *n*-декане при инъекционной солюбилизации* растворов HCl ($V_s/V_o = 1,0\text{—}3,5$ об.%) с концентрацией 1—4 М число молекул воды, связанной с протоном, составляет $2,7 \pm 0,1$. Протон образует находящиеся в равновесии катионы состава $H_5O_2^+$ (30 %) и $H_7O_3^+$ (70 %), которые локализуются в водных ядрах мицелл.

DOI: 10.15372/JSC20160810

Ключевые слова: обратные мицеллы, оксиэтилированные ПАВ, солюбилизация, ИК-Фурье спектроскопия, ассоциаты гидратированного протона.

ВВЕДЕНИЕ

Обратные микроэмульсии поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащие растворы концентрированных неорганических кислот, широко используются в процессах нефтевытеснения [1], экстракции комплексных ионов золота и платины из кислых сред [2—5], для получения стабильных органоэмолей наночастиц золота и других металлов [6—8]. В настоящее время особенно популярно последнее направление применения микроэмульсий. Органоэмоли "плазмоников" (серебра, золота и меди) являются перспективными системами для анализа следовых количеств различных веществ [9], в качестве красок (проводящих чернил) для 2D и 3D печатных технологий электроники и фотоники [10].

Структура "кислых" микроэмульсий мало изучена, а исследованиям свойств гидратированного протона в обратных мицеллах посвящено лишь несколько статей. Комбинацией методов фотон-корреляционной спектроскопии и статического светорассеяния установлено, что при солюбилизации растворов HCl молекулы Triton N-42 в *n*-декане формируют сфероцилиндрические мицеллы [11], а при экстракции из кислых сульфатно-хлоридных сред — мицеллы типа вытянутого эллипсоида [12]. Увеличение концентрации Na_2SO_4 в исчерпываемой фазе приводит к снижению солюбилизационной емкости, чисел агрегации и геометрических размеров обратных мицелл, а рост кислотности — к противоположному эффекту. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано существование свободной (объемной) и связанной (гидратной) воды в обратных мицеллах Triton N-42: доля объемной воды увеличивается с ростом солюбилизации

© Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., 2016

* Солюбилизация — "псевдоразтворение" водных растворов в органической фазе за счет взаимодействия с обратными мицеллами. Солюбилизационная емкость (V_s/V_o) — отношение объема солюбилизированной водной фазы (V_s) к объему органической фазы (V_o).

онной емкости мицеллярного раствора [13] и снижается с ростом концентрации сульфата натрия в исчерпываемой фазе при постоянной (3 М) концентрации HCl [14].

Свойства свободной и связанной воды в обратных мицеллах NaAOT и сильно кислых микроэмульсиях методами ИК и ^1H ЯМР спектроскопии были исследованы в работе [15]. Замена противоиона Na^+ в NaAOT на H^+ с помощью ионообменной смолы Amberlite IR 1200 (plus) позволила получить сильно кислые обратные мицеллы HAOT, что не достигается при инъекционной солюбилизации кислых растворов обратными мицеллами NaAOT. Низкочастотную компоненту (3230 см^{-1}) авторы отнесли к воде, связанной с противоионами Na^+ или H^+ (для кислых микроэмульсий), однако вызывает сомнение, что протон будет "чувствовать" 16—80 молекул воды (обычно чувствует не более шести).

Более перспективным для исследования свойств представляется подход, основанный на том, что молекулы воды, испытывающие влияние протона, спектроскопически отличаются от объемной воды. С его помощью были изучены составы ассоциатов гидратированного протона в обратных мицеллах трибутилфосфата [16—18].

Цель данной работы заключалась в исследовании методом ИК-Фурье спектроскопии состава и локализации гидратированного протона в ядрах обратных мицелл, содержащих HCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве мицеллообразующего ПАВ использовали оксиэтилированный нонилфенол ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$) со степенью оксиэтилирования 4 — Triton N-42 (Sigma). Мицеллярные растворы содержали 0,25 М Triton N-42 в *n*-декане. Для дополнительной очистки Triton N-42 и *n*-декан (Ч) сушили Al_2O_3 .

Мицеллярные растворы с различной солюбилизационной емкостью ($V_s/V_o = 1,0—3,5$ об.%) готовили инъекционной солюбилизацией воды и растворов 1—4 М HCl (HCl, ОсЧ).

Методы. ИК спектры в средней ($4000—940\text{ см}^{-1}$) области регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Scimitar FTS 2000 (32 скана, разрешение 4 см^{-1}) в кюветах CaF_2 толщиной $l = 0,11$ мм. Предварительная обработка спектров включала в себя вычитание поглощения растворителя (*n*-декана).

Состав ассоциатов гидратированного протона $\text{H}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в обратных мицеллах Triton N-42 при солюбилизации водных растворов соляной кислоты исследовали методом ИК спектроскопии по методике, разработанной для мицеллярных растворов трибутилфосфата [16—18]. Деформационные колебания молекул воды, связанных с протоном, проявляются при более высокой частоте (около 1740 см^{-1}) в отличие от молекул воды, не испытывающих влияния протона (1645 см^{-1}). Последовательным вычитанием спектров молекул воды, не связанных с протоном (по полосе 1645 см^{-1}), и спектров гидратированных (1095 см^{-1}) и негидратированных (1130 см^{-1}) молекул Triton N-42 (по полосам оксиэтильных групп) можно выделить спектр гидратированного протона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре исходного мицеллярного раствора (рис. 1, спектр 1) наблюдаются валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{C})$ фенильных циклов молекул Triton N-42 при 1610 , 1581 и 1512 см^{-1} . Интенсивное поглощение в области 1250 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями $\nu(\text{CO})$ оксиэтильных групп ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), связанных с фенильным кольцом. Валентные колебания $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ оксиэтильных групп, не связанных с фенильным кольцом, и гидроксильных групп ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) проявляются при 1130 и 1067 см^{-1} соответственно. С валентными колебаниями $\nu(\text{OH})$ последних обусловлена полоса 3478 см^{-1} .

При солюбилизации воды в спектре (см. рис. 1, спектр 2) наблюдается полоса деформационных колебаний воды $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1645\text{ см}^{-1}$, а $\nu(\text{OH})$ сдвигается в низкочастотную область (3410 см^{-1}). При солюбилизации 3 М HCl в спектре (см. рис. 1, спектр 3) появляется полоса деформационных колебаний молекул воды, связанных с протоном ($\delta(\text{H}_2\text{O}^*) = 1740\text{ см}^{-1}$), деформационные колебания молекул воды ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), не связанных с протоном, проявляются при

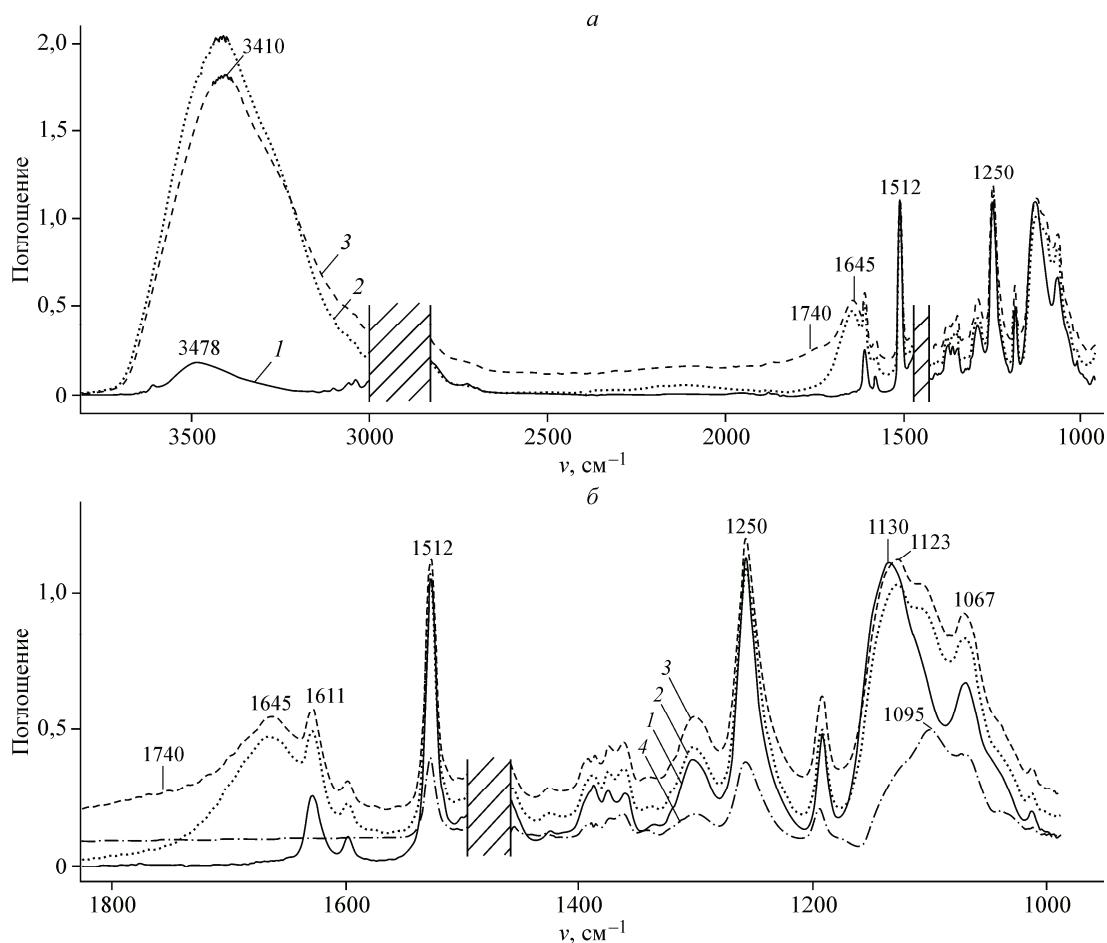


Рис. 1. ИК спектры мицеллярных растворов Triton N-42 (после компенсации поглощения *n*-декана) в областях 4000—1000 см⁻¹ (а) и 1800—1000 см⁻¹ (б): исходный ($V_s/V_o = 0$ об.%, спектр негидратированных молекул Triton N-42) (1) и после солюбилизации H₂O ($V_s/V_o = 3,0$ об.%) (2), 3М HCl ($V_s/V_o = 3,0$ об.%) (3), спектр гидратированных молекул Triton N-42 (получен вычитанием спектра 1 из 2 по полосе 1130 см⁻¹ с коэффициентом $f = 0,635$) (4)

1645 см⁻¹. В области 3000—1500 см⁻¹ наблюдается фон сплошного поглощения (ФСП), он также хорошо виден на рис. 2.

Следует отметить, что при гидратации полярных групп молекул Triton N-42 (см. рис. 1, б) полоса валентных колебаний $\nu_{as}(\text{CO})$ оксиэтильных групп, не связанных с фенильным кольцом, уширяется и сдвигается в низкочастотную область на 7 см⁻¹ (1130 → 1123 см⁻¹). При солюбилизации растворов HCl (по сравнению с солюбилизацией воды) сдвига полос поглощения $\nu_{as}(\text{CO})$ оксиэтильных и гидроксильных групп не происходит, по-видимому, гидратированный протон не связывается с полярными группами молекул Triton N-42 и локализуется не на границе раздела фаз водное ядро—полярная оболочка, а в водном ядре. Спектры негидратированных ($\nu_{as}(\text{CO}) = 1130$ см⁻¹) и гидратированных ($\nu_{as}(\text{CO}) = 1095$ см⁻¹) молекул Triton N-42 представлены на рис. 1, б. Спектр гидратированных молекул Triton N-42 получали вычитанием спектра исходного мицеллярного раствора ($V_s/V_o = 0$ об.%) из спектра мицеллярного раствора, содержащего воду ($V_s/V_o = 3,0$ об.%), с коэффициентом $f = 0,635$ по полосе 1130 см⁻¹ до ее исчезновения. Следует отметить, что полученный спектр содержал также полосы поглощения солюбилизированной воды, поэтому часть спектра 4000—1540 см⁻¹ вырезали и рассматривали только область 1540—1000 см⁻¹ (см. рис. 1, б, спектр 4).

Спектры ассоциатов гидратированного протона. Спектры ассоциатов гидратированного протона $\text{H}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ можно получить из исходных спектров мицеллярных растворов, содержащих

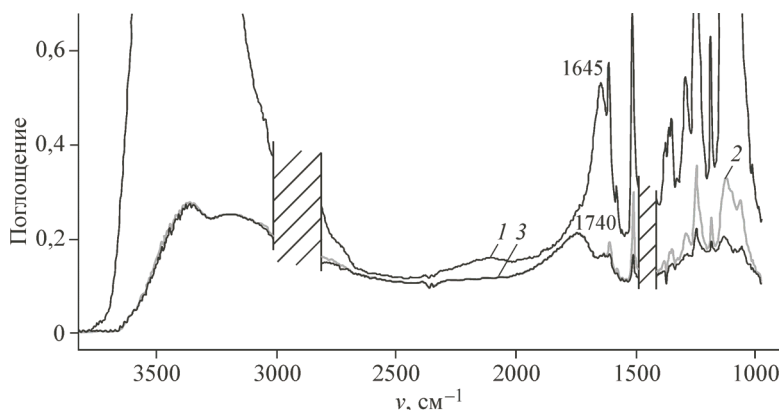


Рис. 2. ИК спектр мицеллярного раствора Triton N-42, содержащего 3,0 об.% 3 М HCl: исходный спектр (1); после вычитания спектра мицеллярного раствора Triton N-42, содержащего 3,0 об.% H₂O, с соответствующим коэффициентом $f_x = 0,772$ (2); спектр гидратированного протона (получен вычитанием из спектра 2 спектров гидратированных и негидратированных молекул Triton N-42) (3)

HCl, последовательным вычитанием спектров молекул воды, не связанных с протоном, и гидратированных и негидратированных молекул Triton N-42, также не связанных с протоном. Так как x молекул H₂O* ($\delta(\text{H}_2\text{O}^*) = 1740 \text{ см}^{-1}$) значительно отличаются от остальных молекул H₂O ($\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1645 \text{ см}^{-1}$) частотой и формой контура полосы деформационных колебаний, то можно из суммарного ИК спектра 1 (рис. 2) вычесть спектр молекул H₂O (мицеллярный раствор с такой же солюбилизирующей емкостью, но не содержащий HCl) с коэффициентом вычитания f_x , так, чтобы полностью исчезла их полоса деформационных колебаний $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1645 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, спектр 2). Одновременно с тем же коэффициентом f_x вычитали и спектр молекул Triton N-42. Нескомпенсированные молекулы Triton N-42 довычитали по полосам поглощения негидратированных (1130 см^{-1}) и гидратированных (1095 см^{-1}) оксиэтильных групп молекул Triton N-42.

Результирующий спектр (см. рис. 2, спектр 3) соответствует спектру ассоциатов гидратированного протона.

Определение состава ассоциатов гидратированного протона. Аналогичным образом были выделены спектры ассоциатов гидратированного протона для мицеллярных растворов Triton N-42 в зависимости от кислотности водной псевдофазы при постоянной солюбилизирующей емкости $V_s/V_0 = 3,0 \text{ об.}\%$ (рис. 3). Следует отметить, что полосы поглощения $\nu(\text{H}_2\text{O})$ и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ молекул воды, связанных с протоном, имеют одинаковые частоты и интенсивности при приведении к единичной концентрации протона. Следовательно, в интервале исследуемых концентраций HCl для ассоциатов $\text{H}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ можно определить среднее число молекул воды, связанной протоном.

Число молекул воды (x), связанных с протоном, рассчитывали с использованием следующих соотношений:

$$C^{\text{H}^+}(\text{H}_2\text{O}) = C^{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O}) - C(\text{H}_2\text{O}) \times f_x,$$

$$x = C^{\text{H}^+}(\text{H}_2\text{O}) / C(\text{H}^+),$$

где $C^{\text{H}^+}(\text{H}_2\text{O})$ — концентрация воды, связанной с H^+ ; $C^{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})$ — суммарная концентрация воды в мицеллярном растворе; $C(\text{H}_2\text{O})$ — концентрация воды ($\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1645 \text{ см}^{-1}$), не связанной с H^+ ; f_x — коэффициент вычитания; $C(\text{H}^+)$ — концентрация H^+ в мицеллярном растворе; x — число молекул воды, связанных с H^+ .

Результаты расчетов чисел молекул воды, связанной с протоном, для мицеллярных растворов в зависимости от солюбилизирующей емкости ($V_s/V_0 = 1,0\text{—}3,5 \text{ об.}\%$) и кислотности водной псевдофазы (1—4 М HCl) приведены в таблице.

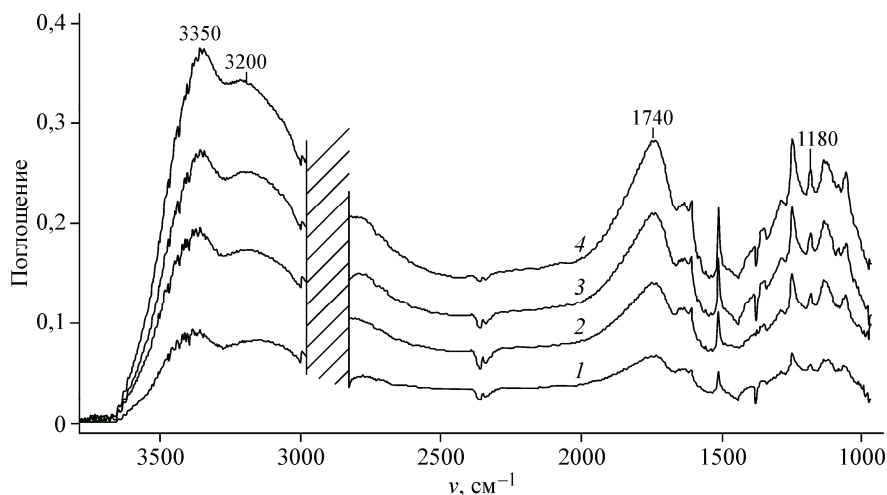


Рис. 3. ИК спектры ассоциатов гидратированного протона в обратных мицеллах Triton N-42 при постоянной солюбилизационной емкости ($V_s/V_o = 3,0$ об.%) в зависимости от концентрации HCl в водной псевдофазе: 1,0 (1); 2,0 (2); 3,0 (3); 4,0 М (4)

Как видно из рис. 3, в спектрах ассоциатов гидратированного протона происходит почти полное вычитание молекул Triton N-42. Оценим число молекул Triton N-42, связанных с протоном. Для этого нужно рассчитать коэффициент вычитания f_y , который получается при выделении спектра ассоциатов гидратированного протона, суммированием соответствующих коэффициентов вычитаемых спектров молекул воды (так как одновременно вычитаются и молекулы Triton N-42), не связанных с протоном, и спектров негидратированных и гидратированных молекул Triton N-42. Однако, как было показано ранее [19], полоса $\nu_{as}(\text{CO})$ при гидратации молекул Triton N-42 сильно уширяется, но ее интегральная интенсивность не меняется. Следовательно, вклад в поглощение от негидратированных и гидратированных молекул Triton N-42 одинаков, и для определения коэффициента вычитания f_y молекул Triton N-42, не связанных с протоном, можно из исходного спектра мицеллярного раствора, содержащего HCl, вычесть спектр мицеллярного раствора, содержащего воду, с соответствующим коэффициентом f_y .

Концентрацию молекул Triton N-42, связанных с протоном, можно найти как:

$$C^{\text{H}^+}(\text{ROH}) = [(1 - f_y) \cdot C_{\text{ROH}}],$$

$$y = C^{\text{H}^+}(\text{ROH})/C(\text{H}^+),$$

где $C^{\text{H}^+}(\text{ROH})$ — концентрация молекул Triton N-42, связанных с H^+ ; C_{ROH} — суммарная концентрация Triton N-42 в растворе; f_y — коэффициент вычитания; y — число молекул Triton N-42, связанных с H^+ .

Результаты расчетов чисел молекул Triton N-42, связанных с протоном, для мицеллярных растворов приведены в таблице.

Структура ассоциатов гидратированного протона $\text{H}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Концентрации воды и Triton N-42 (рис. 4), связанных с протоном, увеличиваются линейно с ростом концентрации H^+ по уравнениям: $C^{\text{H}^+}(\text{H}_2\text{O}) = (2,7 \pm 0,1) \cdot C(\text{H}^+)$ ($R^2 = 0,98$) и $C^{\text{H}^+}(\text{ROH}) = (0,17 \pm 0,02) \cdot C(\text{H}^+)$ ($R^2 = 0,92$) соответственно.

Поскольку число молекул Triton N-42, связанных с протоном, очень мало ($y < 0,2$), протон образует ассоциаты состава $\text{H}^+ \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$, и молекулы Triton N-42 в состав ассоциатов не входят.

Нецелое число молекул воды, полученное с хорошей точностью, свидетельствует о том, что мы имеем дело с некоторой усредненной величиной. И действительно, спектры ассоциатов гидратированного протона $\text{H}^+ \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 3) содержат полосы поглощения, характерные как для катионов H_5O_2^+ ($\text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [18], так и H_7O_3^+ ($\text{H}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [20]. Спектроскопически раз-

Состав ассоциатов гидратированного протона $H^+ \cdot xH_2O$ в обратных мицеллах Triton N-42 (РОН) в зависимости от солибилизационной емкости и концентрации HCl в водной псевдофазе

№	V_s/V_0 , об. %	$C(H^+)$, М	$C^{tot}(H_2O)$, М	Вычитаемый спектр $\times f_x, C(H_2O^*) \times f_x$	$C^{H^+}(H_2O)$, М	x	f_y	$C^{H^+}(РОН)$, М	y
1,0 М HCl									
1	1,0	0,010	0,544	$0,555 \times 0,944$	0,020	2,0	—	—	—
2	1,5	0,015	0,816	$0,833 \times 0,937$	0,036	2,4	—	—	—
3	2,0	0,020	1,088	$1,110 \times 0,933$	0,052	2,6	0,989	0,003	0,14
4	2,5	0,025	1,360	$1,388 \times 0,933$	0,064	2,6	0,977	0,006	0,23
5	3,0	0,030	1,632	$1,665 \times 0,933$	0,079	2,6	0,974	0,007	0,22
6	3,5	0,035	1,903	$1,943 \times 0,933$	0,092	2,6	0,971	0,007	0,21
2,0 М HCl									
7	1,0	0,020	0,533	$0,555 \times 0,865$	0,053	2,6	—	—	—
8	1,5	0,030	0,799	$0,833 \times 0,877$	0,069	2,3	0,984	0,004	0,13
9	2,0	0,040	1,066	$1,110 \times 0,852$	0,120	3,0	0,973	0,007	0,17
10	2,5	0,050	1,332	$1,388 \times 0,840$	0,166	3,3	0,966	0,009	0,17
11	3,0	0,060	1,598	$1,665 \times 0,850$	0,183	3,0	0,947	0,013	0,22
12	3,5	0,070	1,865	$1,943 \times 0,858$	0,197	2,8	0,956	0,011	0,16
3,0 М HCl									
13	1,0	0,030	0,522	$0,555 \times 0,800$	0,078	2,6	—	—	—
14	1,5	0,045	0,782	$0,833 \times 0,802$	0,114	2,5	0,968	0,008	0,18
15	2,0	0,060	1,043	$1,110 \times 0,782$	0,175	2,9	0,958	0,011	0,17
16	2,5	0,075	1,304	$1,388 \times 0,801$	0,192	2,6	0,950	0,013	0,17
17	3,0	0,090	1,565	$1,665 \times 0,772$	0,278	3,1	0,920	0,020	0,22
18	3,5	0,105	1,825	$1,943 \times 0,801$	0,270	2,6	0,941	0,015	0,14
4,0 М HCl									
19	1,0	0,040	0,510	$0,555 \times 0,743$	0,098	2,5	—	—	—
20	1,5	0,060	0,766	$0,833 \times 0,759$	0,134	2,2	0,959	0,010	0,17
21	2,0	0,080	1,021	$1,110 \times 0,730$	0,211	2,6	0,951	0,012	0,15
22	2,5	0,100	1,276	$1,388 \times 0,737$	0,253	2,5	0,934	0,017	0,17
23	3,0	0,120	1,531	$1,665 \times 0,725$	0,324	2,7	0,921	0,020	0,17
24	3,5	0,140	1,787	$1,943 \times 0,725$	0,378	2,7	0,914	0,022	0,15

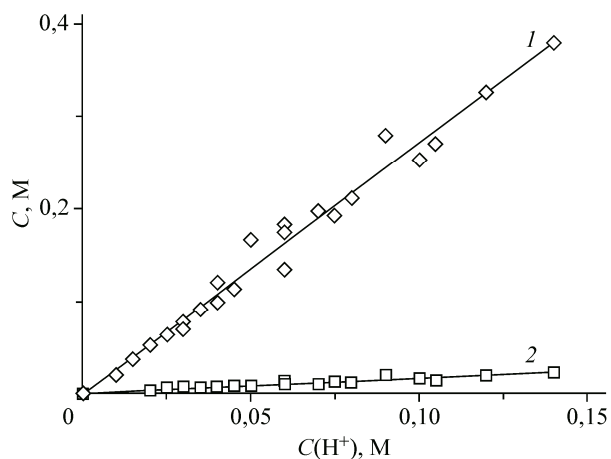


Рис. 4. Концентрации воды (1) и Triton N-42 (2), связанных с H^+ , в зависимости от его концентрации в мицеллярном растворе в условиях инъекционной солибилизации растворов HCl с концентрацией 1—4 М при $V_s/V_0 = 0,5—3,5$ об. %

личить катионы состава H_5O_2^+ и H_7O_3^+ весьма затруднительно, так как их спектры очень близки. Для обеих форм гидратированного протона широкая полоса поглощения группировки O—H—O проявляется при 1180 см^{-1} . В области $3000\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ наблюдается фон сплошного поглощения, обусловленный сопряженной группой $(\text{O}\cdots\text{H—O—H}\cdots\text{O})^+$ катиона H_7O_3^+ . Полосы поглощения при 3350 и 3200 см^{-1} характерны для молекул воды, образующих водородные связи типа $\text{H}_2\text{O—H}_2\text{O}$, полоса их деформационных колебаний в отличие от молекул H_2O , не связанных с протоном, наблюдается при более высокой частоте $\delta(\text{H}_2\text{O}^*) = 1740\text{ см}^{-1}$. Из среднего значения числа молекул воды, связанной с протоном, можно оценить отношение содержания двух форм гидратированного протона H_5O_2^+ и H_7O_3^+ как 3 к 7.

Таким образом, показано, что в обратных мицеллах Triton N-42 в исследованном диапазоне значений солубилизационной емкости $V_s/V_o = 1,0\text{—}3,5$ об.% и кислотности водной псевдофазы (1,0—4,0 М HCl) протон образует находящиеся в равновесии катионы состава H_5O_2^+ (30%) и H_7O_3^+ (70 %), которые не связаны с полярными группами молекул Triton N-42 (о чем свидетельствует незначительная величина коэффициента γ , см. таблицу) и локализуются в водных ядрах обратных мицелл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, номер проекта 15-13-00080.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев В., Свитова Т., Волчкова И. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1995. – **39**, № 5. – С. 25.
2. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K. et al. // Analyst. – 1997. – **122**, N 3. – P. 227.
3. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 20. – P. 4821.
4. Булавченко А.И., Татарчук В.В., Булавченко О.А. и др. // Журн. неорганической химии. – 2005. – **50**, № 5. – С. 862.
5. Lu W., Lu Y., Liu F. et al. // J. Hazardous Mater. – 2011. – **186**, N 2-3. – P. 2166.
6. Товстун С.А., Разумов В.Ф. // Успехи химии. – 2011. – **80**, № 10. – С. 996.
7. Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. – **128-130**. – P. 5.
8. Pal A., Shah S., Devi S. // Colloids Surf. A. – 2007. – **302**, N 1-3. – P. 483.
9. Chen W.-Y., Chen L.-Y., Ou C.-M. et al. // Anal. Chem. – 2013. – **85**, N 18. – P. 8834.
10. Kamyshny A., Magdassi S. // Small. – 2014. – **10**, N 17. – P. 3515.
11. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, № 12. – С. 2258.
12. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 5. – С. 909.
13. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 997.
14. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 1006.
15. Fernández E., García-Río L., Parajó M. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2007. – **111**. – P. 5193.
16. Stoyanov E.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1997. – **93**. – P. 4165.
17. Stoyanov E.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. – **94**. – P. 2803.
18. Stoyanov E.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – **1**. – P. 2961.
19. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 242.
20. Stoyanov E.S., Stoyanova I.V., Tham F.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – **130**, N 36. – P. 12128.