

ТЕРМОХРОМИЗМ РАСТВОРОВ КОРРОЛОВ В ЭТАНОЛЕ

Ю. Х. Аджиб^{1,2}, А. А. Минченя², П. Г. Климович², В. Маес³, Н. Н. Крук^{2*}

УДК 535.34+543.421/.422

¹ Университет искусства, наук и технологий Ливана,
14-695, Бейрут, Ливан; e-mail: youssef.ajeeb@aul.edu.lb

² Белорусский государственный технологический университет,
220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukikalai@yahoo.com

³ Институт исследования материалов, Университет Хассельта,
B-3590, Дипенбек, Бельгия; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Поступила 24 мая 2019)

Исследована температурная зависимость электронных спектров поглощения растворов семейства 5,10,15-триарилкорролов в этаноле в интервале температур 288—328 К. Обнаружено, что в этаноле молекулы корролов находятся в виде смеси свободного основания и депротонированной формы, соотношение которых определяется донорно-акцепторными свойствами периферических заместителей. Установлено, что рост температуры приводит к депротонированию молекул свободных оснований корролов. Процесс депротонирования подчиняется уравнению Вант-Гоффа с энергией активации $E_a = 2.0$ ккал/моль, которая в пределах ошибки измерений оказалась одинаковой для всех исследуемых соединений. Предположено, что температура влияет на процесс депротонирования опосредованно, изменяя величину диэлектрической проницаемости этанола. Снижение диэлектрической проницаемости с ростом температуры смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования депротонированной формы.

Ключевые слова: свободное основание коррола, кислотно-основные равновесия, энергия активации, термохромизм.

The temperature dependence of the electronic absorption spectra of the 5,10,15-triarylcorrole family solutions in ethanol was studied in the temperature range 288—328 K. Corrole molecules in ethanol was found to be as a mixture of the free base and deprotonated forms, with their proportion determined by donating-accepting properties of peripheral substituents. It was established that temperature rise leads to the deprotonation of the free base molecules. Deprotonation process is governed by Van't Hoff equation with activation energy $E_a = 2.0$ kcal/mol, which was found to be the same for all the studied compounds within the experimental error. It was supposed that temperature influences deprotonation indirectly, by adjusting the dielectric constant of ethanol. Decrease in the dielectric constant with temperature rise shifts the acid-base equilibrium to the formation of the deprotonated form.

Keywords: free base corrole, acid-base equilibria, activation energy, thermochromism.

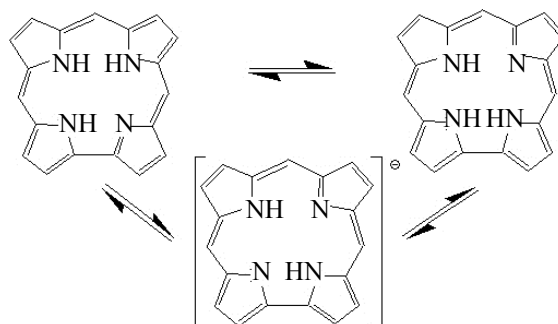
Введение. Молекулы корролов формируют группу сокращенных тетрапиррольных макроциклических соединений, поскольку соединяющие пиррольные кольца мостики содержат на один атом углерода меньше, и, соответственно, два соседних пиррольных (пирролениновых) кольца соединяются между собой связью $C_\alpha-C_\alpha$. Сокращение макроцикла в корролах приводит к тому, что свободные основания корролов в отличие от свободных оснований порфиринов, содержащих два пиррольных и

THERMOCHROMISM OF CORROLE SOLUTIONS IN ETHANOL

Y. H. Ajeeb^{1,2}, A. A. Minchenya², P. G. Klimovich², W. Maes³, M. M. Kruk^{2*} (¹ Art, Sciences & Technology University in Lebanon, Beirut, PO Box 14-695, Lebanon; e-mail: youssef.ajeeb@aul.edu.lb; ² Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., Minsk, 220006, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukikalai@yahoo.com; ³ Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt University, Diepenbeek, B-3590, Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be)

два пирролениновых кольца, содержат три пиррольных и одно пирролениновое кольцо. Взаимодействие трех протонов в ядре сокращенного тетрапиррольного макроцикла корролов приводит к нарушению его планарности, так как сумма ван-дер-ваальсовых радиусов протонов превышает диаметр ядра [1]. Протоны не могут разместиться в плоскости ядра, что влечет за собой альтернированное (вверх-вниз-вверх) отклонение пиррольных колец от средней плоскости макроцикла (по существу отклонение представляет собой поворот пиррольного кольца относительно оси, проходящей через атомы углерода C_a пиррольного кольца, и пирамидализацию пиррольных атомов азота, в результате чего они приобретают частичную sp^3 -гибридизацию [2, 3]). Следует отметить, что уменьшение расстояния между двумя соседними пиррольными и пирролениновыми кольцами в сокращенном макроцикле корролов благоприятствует формированию внутримолекулярной водородной связи, которая в свою очередь способствует планаризации тетрапиррольного макроцикла. В результате воздействия данных факторов даже в отсутствие стерических взаимодействий периферических заместителей формируется непланарная конформация тетрапиррольного макроцикла корролов волнообразного типа [2—4].

Известно, что формирование неплоских конформеров тетрапиррольных макроциклов приводит к существенным изменениям их кислотных и основных свойств в результате того, что пиррольные протоны и атомы азота пирролениновых колец экспонированы в растворитель и доступны для межмолекулярных взаимодействий как с молекулами растворителя, так и с другими молекулами, находящимися в растворе [5—7]. Экранирующий эффект макроцикла при расположении протонов в плоскости макроциклического ядра уменьшает и основность, и кислотность молекулы, а для неплоских конформеров отмечено усиление как кислотных, так и основных свойств [7]. Кисотно-основные равновесия коррольных макроциклов имеют особенность — молекулы свободных оснований корролов в растворах находятся в виде двух NH-таутомеров:



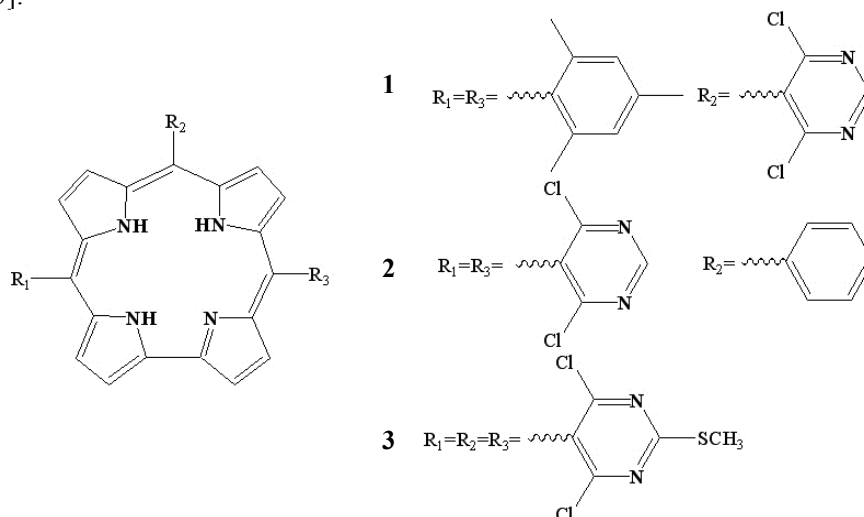
Асимметричный характер неплоскостных искажений и различный наклон пиррольных (пирролениновых) колец относительно средней плоскости макроцикла $7C$ создают предпосылки для различия в величинах pK_a всех пиррольных фрагментов макроцикла [8]. Межмолекулярное взаимодействие при сольватации молекулами одного и того же растворителя существенно зависит от структуры данного NH-таутомера, поскольку любая молекула растворителя обладает как основными, так и кислотными свойствами. Анализ механизмов такого взаимодействия — актуальная междисциплинарная задача, так как свойства самих тетрапиррольных хромофоров и свойства дендримерных молекулярных систем с тетрапиррольным ядром либо мультихромофорных супрамолекулярных систем на базе тетрапиррольных макроциклов в растворах существенно зависят от взаимодействия с молекулами растворителя при формировании сольватной оболочки. Кроме того, знание закономерностей протекающих при сольватации процессов создает предпосылки для использования молекул тетрапиррольных соединений в качестве молекулярных зондов для определения тех или иных характеристик микроокружения.

Ранее было показано [8], что кислотно-основное равновесие между свободным основанием и депротонированной формой коррола в ядре тетрапиррольного макроцикла легко смещается при варьировании растворителя. Попытки установить однопараметрическую корреляцию между смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла и какой-либо из эмпирических величин, характеризующих основность или полярность растворителя, не привели к успеху. Для объяснения наблюдаемых кислотно-основных превращений в различных растворителях нами предложена двухпараметрическая модель кислотно-основных равновесий [9, 10]. В основу модели положена многоцентровость межмолекулярных взаимодействий в ядре тетрапиррольного макроцикла при сольватации мо-

лекул свободных оснований корролов в растворах. Поскольку молекула свободного основания коррола состоит из трех пиррольных колец (центры $-NH-$) и одного пирроленинового кольца (центры $-N=$), в ядре макроцикла одновременно могут происходить депротонирование и протонирование, а весовые коэффициенты в двухпараметрической зависимости растворителя должны относиться как 3:1, так как сольватация макроцикла коррола молекулами данного растворителя должна стабилизировать это состояние. В качестве параметров выбраны α -кислотность и β -основность, предложенные Тафтом и Камлетом [11, 12]: α -кислотность описывает способность растворителя донировать растворенной молекуле протон для образования межмолекулярной водородной связи, β -основность отражает способность растворителя акцептировать протон, донируемый растворенной молекулой, для формирования межмолекулярной водородной связи. Предложено [9, 10], что при $0.75\alpha + 0.25\beta > 0.25$ происходит протонирование ядра макроцикла коррола благодаря прогрессивному увеличению концентрации протонов.

В настоящей работе исследованы кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла трех корролов с различной основностью. Измерены спектры поглощения в бинарных растворах MeCN-EtOH и исследована температурная зависимость спектров поглощения в этаноле. Обнаружено существенное изменение спектров поглощения с ростом температуры, обусловленное депротонированием свободных оснований корролов. Определена энергия активации депротонирования макроцикла и обсуждены механизмы влияния температуры на кислотно-основное равновесие в ядре макроцикла корролов.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования выбраны свободные основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола (**1**), 5,10-(2,6-дихлоропиримидинил)-15-фенилкоррола (**2**) и 5,10,15-(2,6-дихлоро-4-сульфометилпиримидинил)-коррола (**3**), синтезированные по методике [13]:



Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений в EtOH и в бинарных растворителях MeCN-EtOH зарегистрированы на спектрофлуорометре CM 2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь). Концентрация корролов в растворах $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ М определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [13]. Эксперименты выполнены в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см, которые помещались в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра.

Результаты и их обсуждение. Ранее было показано [14], что разница в высоте энергетического барьера для $T1 \rightarrow T2$ - и $T2 \rightarrow T1$ -таутомеризации в основном электронном состоянии свободного основания коррола **1** намного меньше kT , поэтому при комнатных температурах смещение таутомерного равновесия в сторону образования одного из них оказалось невозможным. Вопрос о том, является равенство энергий основного состояния двух NH-таутомеров свободных оснований корролов их общим неотъемлемым свойством или это равенство наблюдается в частном случае коррола **1**, представляет значительный интерес. С целью его решения измерена температурная зависимость электронных спектров поглощения в этаноле в интервале температур 288—328 К трех 5,10,15-триарилкорролов, у которых последовательно изменяется архитектура периферического замещения. Анализ представленных на рис. 1 спектров поглощения позволяет сделать вывод, что рост температуры обуславлива-

ет определенные структурные изменения всех трех растворенных соединений, при этом величина термохромных спектральных изменений заметно возрастает в ряду $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Спектральные изменения полностью обратимы, т. е. при охлаждении нагретых растворов до исходной температуры спектры поглощения приобретают первоначальный вид. Для всех трех исследуемых соединений в спектрах поглощения наблюдаются изобестические точки, указывающие на то, что в растворах происходят взаимные превращения двух форм, т. е. концентрация одной формы увеличивается за счет уменьшения концентрации другой.

Как отмечено выше, наибольшие изменения в спектрах поглощения при изменении температуры обнаружены для коррола **3**. Отметим, что характерные изменения в спектрах имеют место в области длинноволновых электронных переходов. У корролов **2** и **3** наблюдается значительное поглощение в спектральной области между длинноволновыми полосами поглощения T1- и T2-таутомеров, которое увеличивается с ростом температуры. В этой области расположена длинноволновая полоса поглощения депротонированной формы, которая характеризуется увеличенным коэффициентом экстинкции по сравнению с измеренным для полос поглощения длинноволновых переходов T1- и T2-таутомеров свободного основания. В области полосы Соре при увеличении температуры наблюдается формирование батохромно смещенной полосы поглощения. Совокупность данных спектральных проявлений интерпретирована ранее как увеличение концентрации депротонированной формы корролов [8]. Значительное поглощение корролов **2** и **3** в области 620—640 нм наблюдается во всем рассматриваемом температурном диапазоне, у коррола **1** в области 610—630 нм поглощение мало. Это указывает на то, что растворы корролов **2** и **3** в этаноле содержат значительную концентрацию депротонированной формы, в то время как в растворе коррола **1** концентрация депротонированной формы очень мала.

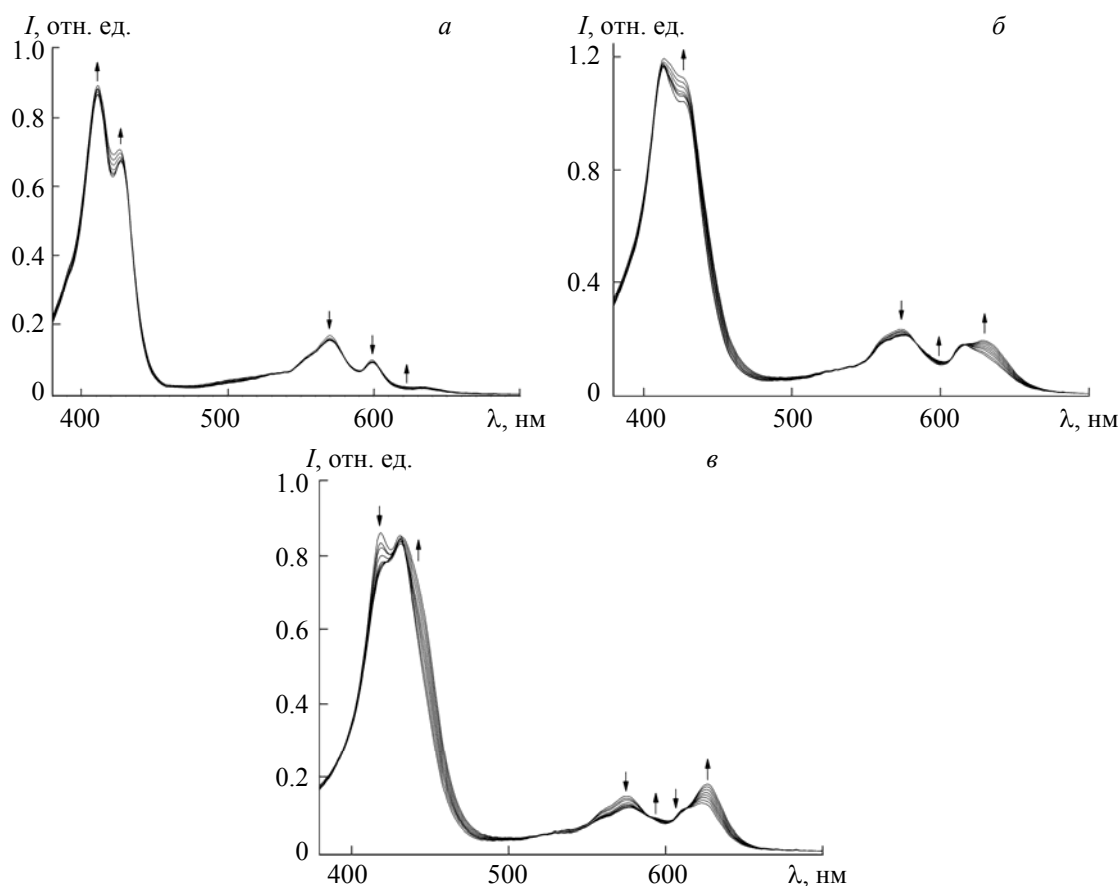


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов корролов **1** (а), **2** (б) и **3** (в) в EtOH в диапазоне температур 288—328 К, стрелки указывают направление спектральных изменений, обусловленных ростом концентрации депротонированной формы коррола при увеличении температуры; спектры поглощения скорректированы с учетом термического расширения растворителя

Для соединения **1** наибольшие спектральные изменения наблюдаются в области полосы $\text{C}=\text{O}$, которые интерпретированы как слабые изменения относительной концентрации двух таутомеров свободного основания [14]. Минорный вклад в изменения поглощения, обусловленный увеличением концентрации депротонированной формы, в этой области обнаружить сложно, а на длине волны 622 нм, соответствующей максимуму полосы поглощения депротонированной формы, увеличение ее концентрации регистрируется достоверно благодаря очень слабому вкладу полос поглощения свободного основания. Таким образом, термохромизм всех исследуемых растворов обусловлен тем, что при увеличении температуры растворов корролов **1—3** в этаноле происходит смещение кислотно-основного равновесия между свободным основанием корролов и депротонированной формой в сторону образования депротонированной формы.

Обращает на себя внимание существенное различие состояния растворов исследуемых корролов в этаноле. Так, при 295 К 95 % молекул коррола **1** находятся в форме свободного основания, а для **2** и **3** в этаноле наблюдается ~30 и 50 % молекул в депротонированной форме. Это можно объяснить уменьшением основности (увеличением кислотности) при переходе от коррола **1** к **2** и **3**. Для тетрапиррольных соединений показано, что основность $pK_{\text{аз}}$ обратно пропорциональна взвешенной сумме резонансной σ_R и индуктивной σ_I констант Гаммета периферических заместителей [15, 16]. Точный расчет суммы констант Гаммета для исследуемых молекул выполнить не представляется возможным из-за отсутствия значений констант Гаммета для пиримидинильных групп. Однако можно оценить тенденцию изменения константы $pK_{\text{аз}}$ с учетом последовательного увеличения количества *ortho*-Cl-групп в ряду **1**→**2**→**3**. Анионы Cl характеризуются большим положительным значением индуктивной константы $\sigma_I = 0.47$, в то время как для метильных групп $\sigma_I = -0.07$. Поскольку резонансные константы Гаммета σ_R у обеих групп невелики [17], именно *ortho*-Cl-группы определяют тенденцию уменьшения основности в ряду **1** > **2** > **3**. Уменьшение основности приводит к тому, что в EtOH происходит протонирование только части молекул.

Чтобы проследить формирование свободных оснований корролов **1—3**, измерены их спектры поглощения в бинарных растворителях MeCN-EtOH (не приведены). Анализ этих спектров поглощения показывает, что для всех соединений наблюдается постепенный переход от депротонированной формы к свободному основанию при увеличении объемной доли EtOH в растворе (рис. 2). Это находится в согласии с предложенной ранее двухпараметрической моделью кислотно-основных равновесий в органических растворителях. В случае коррола **1** при переходе от ацетонитрила к этанолу практически все молекулы протонируются с образованием свободного основания, т. е. наблюдается переход от депротонированной формы в MeCN к свободному основанию в EtOH. В случае корролов **2** и **3** кривая спектрофотометрического кислотно-основного титрования в этаноле “обрывается” и для полного перевода молекул из депротонированной формы (~30 и 50 % для корролов **2** и **3**) в форму свободного основания нужна дополнительная добавка кислоты.

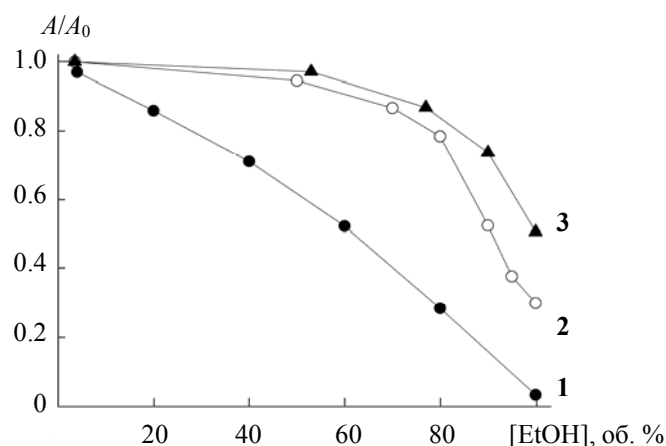


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации депротонированной формы корролов **1—3** от объемной доли этанола в бинарном растворителе MeCN-EtOH при 295 К

Между тремя исследуемыми соединениями имеется еще одно различие — скорость протонирования с увеличением объемной доли этанола в бинарном растворе MeCN-EtOH у них разная. В точке перегиба кривой титрования (при равных концентрациях свободного основания и депротонированной формы) скорость протонирования $dn/d[\text{EtOH}] = 0.011, 0.028$ и 0.025 (об.%)⁻¹ для корролов **1**, **2** и **3** соответственно. Низкая скорость протонирования 0.011 у коррола **1** указывает на малую роль эффектов кооперативности, т. е. константы основности pK_{a3} отдельных пиррольных колец должны заметно различаться. Напротив, бóльшая в 2.5 раза скорость протонирования корролов **2** и **3** указывает на то, что им свойственна более высокая кооперативность в связывании протонов, так что по достижении необходимой концентрации протонов в растворе протонирование молекул проходит лавинообразно. Это возможно при близких константах pK_{a3} отдельных пиррольных колец.

Для определения термодинамических характеристик процесса депротонирования выполнен анализ температурной зависимости для корролов **1—3** с помощью уравнения Вант-Гоффа (рис. 3). В качестве анализируемой величины использована относительная концентрация депротонированной формы A/A_0 , определяемая как отношение поглощения в максимуме длинноволновой полосы депротонированной формы для растворов в этаноле к соответствующей величине этого же коррола в ацетонитриле, когда все молекулы находятся в депротонированной форме. Полученная зависимость линейная, что указывает на активационный характер контроля реакции депротонирования. Энергия активации в пределах ошибки измерения одинакова: $E_a = 2.0$ ккал/моль ($\sim 650\text{—}700$ см⁻¹). Это существенно меньше энергии активации NH-таутомеризации в возбужденном синглетном S_1 -состоянии (4.6 ккал/моль [18]), что исключает механизм депротонирования с участием возбужденных состояний.

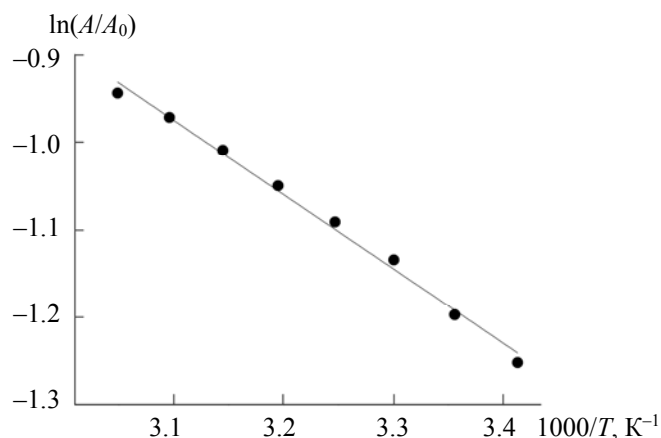


Рис. 3. Зависимость Вант-Гоффа для относительной концентрации депротонированной формы коррола **2** в диапазоне температур 288—328 К

Полагаем, что депротонирование макроцикла свободных оснований корролов связано с процессами специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла, причем температура раствора влияет на депротонирование опосредованно, через температурную зависимость диэлектрической проницаемости растворителя. Диэлектрическая проницаемость, как известно, соотносится с числом молекул растворителя в первой координационной сфере и, соответственно, со стехиометрией сольватации [19]. Согласно модели Борна, свободная энергия сольватации ΔG_S в явном виде зависит от диэлектрической проницаемости сольватирующего растворителя [20]:

$$\Delta G_S = -\frac{N_A z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (1)$$

где $z_i^2 e_0^2$ и r_i — заряд и радиус иона; N_A — число Авогадро; ϵ_0 — электрическая постоянная. Диэлектрическая проницаемость этанола уменьшается с ростом температуры в исследуемом диапазоне практически по линейному закону [21]. Относительная концентрация депротонированной формы корролов **1—3** как функция диэлектрической проницаемости EtOH показана на рис. 4. Очевидно, что спектральные изменения, обусловленные депротонированием молекул корролов **1—3**, хорошо описываются линейной функцией диэлектрической проницаемости ϵ . Изменения свободной энергии

сольватации ΔG_S в исследуемом температурном диапазоне очень малы, тем не менее правильно отражают характер протекающих процессов в растворе. Усиление сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя стабилизирует свободное основание корролов, что согласуется с уменьшением (ростом по абсолютной величине) свободной энергии сольватации ΔG_S . Напротив, увеличение (уменьшение по абсолютной величине) свободной энергии сольватации ΔG_S с ростом температуры благоприятствует “разрыхлению” сольватной оболочки, вследствие чего кислотно-основное равновесие смещается в сторону образования депротонированной формы. В результате это явление можно трактовать как зависимость от температуры константы основности pK_{a3} .

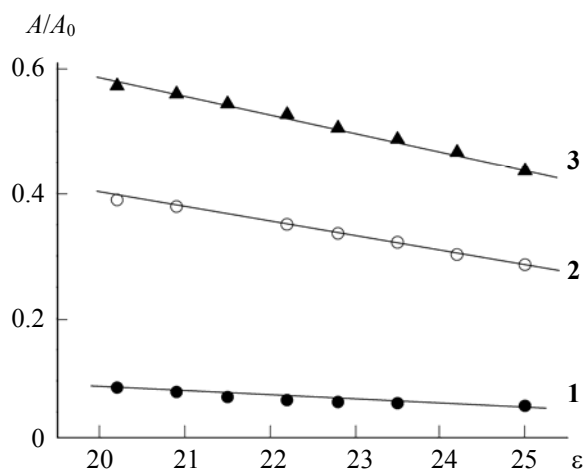


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации депротонированной формы корролов 1, 2 и 3 от диэлектрической проницаемости EtOH

Протоны лучше сольватируются водой, чем EtOH или MeCN, о чем свидетельствуют значения стандартной молярной свободной энергии Гиббса $\Delta G(W \rightarrow S)$ переноса ионов из воды в органические растворители $\Delta G = 11.1$ и 46.4 кДж/моль [22]. Поэтому наличие даже следовых количеств воды в ацетонитриле приведет к замене молекул MeCN на H_2O в сольватной оболочке молекулы коррола. В результате вода сольватирует пиррольные протоны и стабилизирует свободное основание молекулы коррола. Это интерпретирует обнаруженное ранее “старение” ацетонитрила на воздухе за счет сорбции водяных паров [8]. В то же время EtOH лучше сольватирует протоны, чем MeCN ($\Delta G(W \rightarrow S) = 11.1 - 46.4 = -35.3$ кДж/моль), поэтому при сольватации молекул коррола молекулами этанола можно ожидать депротонирования, но этого не происходит, так как этанол является протонным растворителем и кислотно-основное равновесие смещается в сторону образования свободного основания из-за увеличения pH раствора. Обладающие большим дипольным моментом молекулы MeCN способны поляризовать и разорвать NH-связь в пиррольных кольцах, что в отсутствие протонов в растворе приводит к стабилизации депротонированной формы.

Заключение. В основе влияния растворителей на кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла корролов лежат процессы специфической сольватации, которые при переходе от полярных апротонных растворителей к протонным приводят к протонированию атомов азота пиррольных колец в ядре тетрапиррольного макроцикла. Этот переход, по нашему мнению, главным образом отражает свойства молекулы коррола, а именно основность pK_a пиррольных атомов азота в ядре макроцикла. Термохромизм, обнаруженный для растворов корролов в этаноле, обусловлен также специфическими эффектами сольватации, возникающими из-за температурной зависимости диэлектрической проницаемости этанола. Величина термохромных эффектов определяется основностью пиррольных атомов азота, которая зависит от архитектуры периферического замещения макроцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований “Фотоника, опто- и микроэлектроника” (задание 1.3.01).

- [1] **H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, D. C. Hodgkin.** *J. Chem. Soc. (B)* (1971) 640—645
- [2] **W. J. D. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 862—871
- [3] **Д. В. Клееницкий, Н. Н. Крук.** Тр. БГТУ: Химия, технол. органич. веществ и биотехнол., **177** (2015) 24—28 [**D. V. Klenitsky, M. M. Kruk.** *Trudy BGTU [Proc. Belarusian State Technological University (BSTU)]* N 4, Chem., Technol. Org. Subst. Biotechnol., **177** (2015) 20—23]
- [4] **M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes.** *Macroheterocycles*, **12** (2019) 58—67
- [5] **J. Takeda, M. Sato.** *Chem. Lett.*, **11** (1995) 971—972
- [6] **M. Roucan, M. Kielmann, S. J. Connon, S. S. R. Bernhard, M. O. Senge.** *Chem. Commun.*, **54** (2018) 26—29
- [7] **M. Kielmann, M. O. Senge.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 418—441
- [8] **M. M. Kruk, T. H. Ngo, V. A. Savva, A. S. Starukhin, W. Dehaen, W. Maes.** *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10704—10711
- [9] **M. M. Kruk, W. Maes, R. Paollesse.** Abstr. 10th Int. Conf. ICPP-10, Munich, Germany, July 1–7 (2018) 138
- [10] **M. M. Kruk, W. Maes, R. Paollesse.** Abstr. Int. Workshop on Photochemistry of Organic Molecules Dedicated to the 85th Anniversary of Academician G. P. Gurinovich, September 18–20, Minsk, Belarus (2018) 43
- [11] **M. J. Kamlet, R. W. Taft.** *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 377—383
- [12] **R. W. Taft, M. J. Kamlet.** *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2886—2894
- [13] **W. Maes, T. H. Ngo, J. Vanderhaeghen, W. Dehaen.** *Org. Lett.*, **9** (2007) 3165—3168
- [14] **Yu. B. Ivanova, V. A. Savva, N. Zh. Mamardashvili, A. S. Starukhin, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10683—10694
- [15] **M. Meot-Ner, A. D. Adler.** *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5107—5111
- [16] **Yu. B. Ivanova, S. G. Pukhoovskaya, N. Zh. Mamardashvili, O. I. Koifman, M. M. Kruk.** *J. Mol. Liq.*, **275** (2019) 491—498
- [17] **А. Гордон, Р. Форд.** Спутник химика, пер. с англ., Москва, Мир (1976)
- [18] **Ю. Х. Аджиб, Т. Б. Карлович, Л. Л. Гладков, В. Маес, Н. Н. Крук.** *Журн. прикл. спектр.*, **86**, № 3 (2019) 353—359 [**Y. H. Ajeeb, T. B. Karlovich, L. L. Gladkov, W. Maes, M. M. Kruk.** *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 389—395]
- [19] **К. Райхардт.** Растворители и эффекты среды в органической химии, пер. с англ., Москва, Мир (1991)
- [20] Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник для вузов, под ред. К. С. Краснова, 3-е изд., испр., Москва, Высш. шк. (2001)
- [21] **G. Akerlöf.** *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932) 4125—4139
- [22] **C. Kalodas, G. Hefter, Y. Marcus.** *Chem. Rev.*, **100** (2000) 819—852