

И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, М.А. Волкова, Н.В. Белова, В.А. Шарнин

Ирина Алексеевна Кузьмина (✉), Татьяна Рудольфовна Усачева, Мария Анатольевна Волкова
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра общей химической технологии,
Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7,
Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: oxt703@isuct.ru (✉), oxt@isuct.ru (✉)

Наталья Витальевна Белова
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра физики, Ивановский государственный
химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: belova@isuct.ru

Валентин Аркадьевич Шарнин
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1,
Иваново, Российская Федерация, 153045,
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра общей химической технологии,
Ивановский государственный химико-технологический
университет, Шереметевский просп., д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: sharn@isuct.ru

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЫ 18-КРАУН-6 В МЕТАНОЛЕ И АЦЕТОНИТРИЛЕ

Квантово-химические расчеты устойчивой конформации молекулы 18-краун-6 выполнены в свободном состоянии, в метаноле и в ацетонитриле в пакете программ GAUSSIAN 03 с использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP с применением базисного набора cc-pVTZ. Методом молекулярно-динамического моделирования в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 4.5.4 в полноатомном силовом поле OPLS-AA рассчитаны значения средних времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта, а также между молекулой 18К6 и метанолом в системах MeOH-MeOH и 18К6-{MeOH-MeOH}.

Ключевые слова: ацетонитрил, квантово-химические расчеты, метанол, молекулярно-динамическое моделирование, сольватация, эфир 18-краун-6

I.A. Kuz'mina, T.R. Usacheva, M.A. Volkova, N.V. Belova, V.A. Sharnin

Irina A. Kuz'mina (✉), Tatiana R. Usacheva, Mariya A. Volkova
Scientific Research Institute of Thermodynamic and Kinetics of Chemical Processes, Department of General
Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7,
Ivanovo, Russia, 153000
E-mail: oxt703@isuct.ru (✉), oxt@isuct.ru (✉)

Natalia V. Belova
Scientific Research Institute of Thermodynamic and Kinetics of Chemical Processes, Department of Physics,
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000
E-mail: belova@isuct.ru

Valentin A. Sharnin
Scientific Research Institute of Thermodynamic and Kinetics of Chemical Processes, Department of General
Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy av., 7,
Ivanovo, Russia, 153000
E-mail: sharn@isuct.ru

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF 8-CROWN-6 MOLECULE IN METHANOL AND ACETONITRILE

Quantum-chemical calculations of stable conformation of the molecule of 18-crown-6 ether (18C6) were carried for its free state in methanol (MeOH) and acetonitrile (AN) using GAUSSIAN 03 program. The DFT version and cc-pVTZ basic set was used. The values of mean lifetimes of hydrogen bonds between the methanol molecules as well as between 18C6 and methanol in MeOH-MeOH and 18C6-{MeOH-MeOH} systems were calculated by molecular dynamic simulations in NVT- ensemble applying GROMACS 4.5.4 software for OPLS-AA full-atomic force field.

Key words: acetonitrile, quantum chemical calculations, methanol, molecular dynamic simulations, solvation, ether 18-crown-6

Способность к селективному распознаванию ионов и молекул относится к основным свойствам краун-эфиров и лежит в основе реакций с их участием [1]. Одним из критериев селективности является геометрическое соответствие полости краун-эфира диаметру катиона или размеру реакционного центра координируемой молекулы. Благодаря своей уникальной структуре, краун-эфиры способны перестраивать ее конформацию не только в соответствии с природой связываемой молекулы или катиона, но и при взаимодействии с растворителем [2-4], что, вероятно, будет оказывать влияние и на координационную способность краун-эфиров.

В работах [5-11] калориметрическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами изучена устойчивость координационных соединений, образованных 18-краун-6 (18К6) с ионом серебра ($[Ag18K6]^+$), и энергетика реакций их образования в метаноле, ацетонитриле и их смесях. Однако, этих результатов недостаточно для установления причин изменения структурных характеристик конформационно-подвижного 18К6 и его комплекса.

Вопрос о том, какая из конформаций 18К6 является более устойчивой в свободном состоянии, в кристалле и в растворе, неоднократно обсуждался в литературе [3, 4, 12-14]. Литературные данные свидетельствуют о том, что наиболее распространенными конформациями 18К6 являются конформации C_i и D_{3d} . В свободном состоянии могут быть реализованы как C_i [4, 12], так и D_{3d} [12]. Согласно [3, 4, 13], в кристаллическом состоянии 18К6 находится в виде C_i -конформера. Конформационное состояние 18К6 в среде растворителя определяется природой растворителя: в неполярных растворителях 18К6 присутствует в виде C_i конформера [12-14], а в полярных – в D_{3d} симметрии геометрической конфигурации [3, 4, 14].

В настоящей работе методом квантовой химии выполнен расчет конформаций 18К6 в свободном состоянии, в среде MeOH и AN. Для наиболее устойчивой конформации 18К6 проведен расчет межъядерных расстояний, размеров полости, величин валентных углов между связями, а также величин зарядов на атомах в молекуле макроцикла в свободном и сольватированном состояниях. Методом молекулярно-динамического моделирования рассчитаны значения средних времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта, а также молекулами 18К6 и MeOH в системах MeOH-MeOH и 18К6-{MeOH-MeOH}.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [15] с использованием теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [16-18] с применением базисного набора cc-pVTZ [19]. Визуализация полученных структур выполнена с помощью программы ChemCraft [20]. Изучение строения молекул в сольватированном состоянии выполнено в рамках модели реактивного поля PCM [21].

Моделирование классической МД выполнено в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 4.5.4 [22] в полном атомном силовом поле OPLS-AA [23], в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. В случае моделирования системы, состоящей из молекул индивидуального растворителя (MeOH-MeOH), создавалась кубическая ячейка, содержащая 216 молекул метанола. Для смеси эфира 18-краун-6 с MeOH (18К6-{MeOH-MeOH}) кубическая ячейка содержала одну молекулу 18К6 и 216 молекул индивидуального растворителя. После выхода системы на равновесие продолжительность моделирования составляла 500 пс с шагом интегрирования 1 фс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное нами исследование трех конфигураций эфира 18-краун-6 (D_{6h} , D_{3d} , C_i) в свободном состоянии показало, что для конфигурации D_{6h} (плоская структура, рис. а) наличие мнимых частот колебаний молекулы свидетельствует о неустойчивости данной структуры краун-эфира. Понижение симметрии до D_{3d} приводит к структуре, изображенной на рис. б. Данная конфигурация макроцикла также является неустойчивой, что показывает присутствие 3 мнимых частот. Конфигурация краун-эфира C_i обнаруживает отсутствие мнимых частот, что свидетельствует об устойчивости данной структуры (рис. в).

Расчеты конфигурации 18К6 в среде метанола и ацетонитрила показали, что в обоих растворителях, также как и в свободном состоянии, наиболее устойчивой является конформация C_i (рис. в).

Геометрические параметры молекулы 18-краун-6 для конформации C_i в свободном состоянии, в метаноле и ацетонитриле приведены в табл. 1, 2. Установлено, что перенос 18К6 из свободного состояния в среду растворителей приводит к уменьшению длины связей между атомами углерода и увеличению длин связей между атомами углерода и кислорода (табл. 1). В обоих случаях можно отметить более сильное влияние ацетонитрила на величину длин связей данного типа. Для связей С-Н не выявлено общей тенденции изменения межъядерных расстояний между атомами углерода и водорода в свободном состоянии и в окружении молекул MeOH и AN.

Перенос 18К6 из свободного состояния в среду MeOH и AN приводит, преимущественно, к увеличению расстояния между атомами кислорода макроцикла, т.е. к увеличению размера полости, за исключением величины расстояния между атомами O2-O4 в ацетонитриле (табл. 1). Причем максимальное увеличение размера полости в молекуле 18К6 наблюдается при переносе макроцикла из свободного состояния в среду метанола.

Замена метанола на ацетонитрил приводит к уменьшению расстояния между донорными атомами краун-кольца, что в свою очередь может оказать влияние на устойчивость координационных соединений 18К6 с ионами металлов в случае смены состава растворителя $MeOH \leftrightarrow AN$ [24]. Так, например, устойчивость $[Ag18K6]^+$ в метаноле составляет 4.58 лог.ед. [25], а в ацетонитриле – 0.99 лог.ед. [8]. Однако, такое различие в устойчивости координационного соединения 18К6 с ионом серебра(I) может быть также объяснено конкурентным образованием сольватокompлекса 18К6 с AN [24, 26].

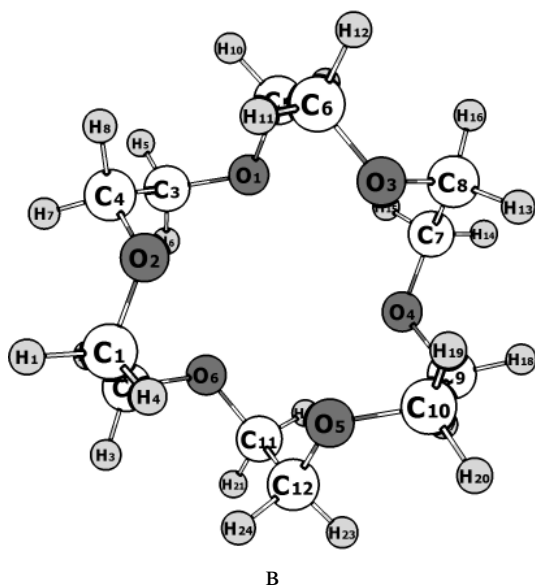
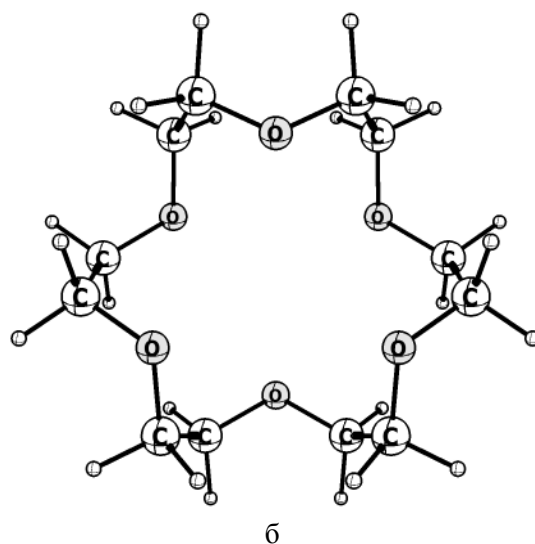
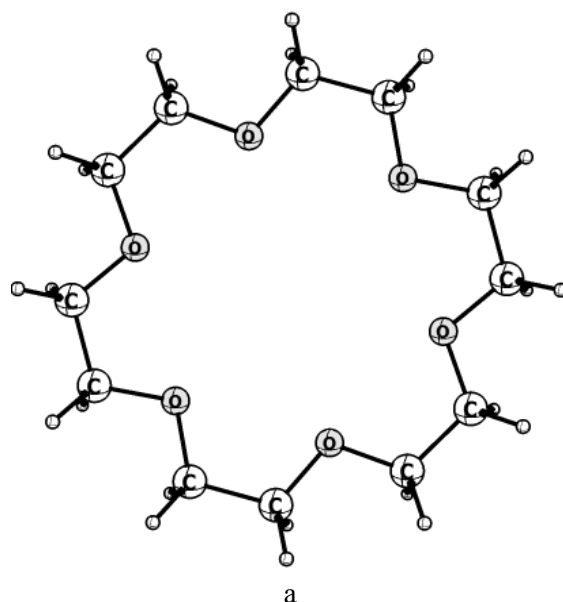


Рис. Конформации эфира 18-краун-6: а) D_{6h} , б) D_{3d} , в) C_i
Fig. Conformations of 18-crown-6 ether: а) D_{6h} , б) D_{3d} , а) C_i

Таблица 1

Диапазоны изменения межъядерных расстояний и размеры полости в молекуле эфира 18-краун-6 (конформация C_i) в свободном состоянии, метаноле и ацетонитриле, Å

Table 1. The ranges of internuclear distances and cavity dimensions of 18-crown-6 ether (C_i conformation) for a free state, methanol and acetonitrile, Å

	В свободном состоянии	В метаноле	В ацетонитриле
$r_e(C-C)$	1,531-1,532	1,529-1,530	1,524-1,526
$r_e(C-O)$	1,411-1,414	1,416-1,417	1,424-1,425
$r_e(C-H)$	1,087-1,102	1,089-1,097	1,090-1,100
$r_e(O1-O5)$	4,554	4,827	4,576
$r_e(O2-O4)$	4,582	4,623	4,532
$r_e(O3-O6)$	4,555	4,643	4,592

Перенос 18К6 из газовой фазы в среду растворителей приводит к изменениям валентных углов между связями (табл. 2). Перенос макроцикла из газовой фазы в метанол приводит к уменьшению значений валентных углов типов С-О-С и О-С-С, а перенос молекулы 18К6 из газовой фазы в ацетонитрил – к их увеличению. В табл. 2 приведены углы для фрагмента С1-О2-С4-С3-О1, изменения соответствующих углов в других фрагментах молекулы 18К6 аналогичны. Замена метанола на ацетонитрил приводит к увеличению валентных углов данных типов. В изменениях валентных углов типов О-С-Н и Н-С-Н при переносе 18К6 из свободного состояния в растворители нельзя выделить четкую закономерность в изменении данной характеристики, однако замена метанола на ацетонитрил приводит преимущественно к уменьшению валентных углов.

Таблица 2

Величины валентных углов в молекуле 18-краун-6 (конформация C_i) в свободном состоянии, метаноле и ацетонитриле, град

Table 2. Values of bond angles of 18-crown-6 (C_i conformation) for a free state, methanol and acetonitrile, deg

	В свободном состоянии	В метаноле	В ацетонитриле
С1-О2-С4	118,9	117,7	119,2
О1-С3-С4	116,2	115,0	117,0
О2-С4-С3	114,2	113,6	115,3
О1-С3-Н5	110,4	110,5	110,5
О1-С3-Н6	104,1	104,9	104,6
О2-С4-Н7	111,9	111,0	111,3
О2-С4-Н8	106,2	106,3	106,1
Н5-С3-Н6	108,4	107,9	107,7
Н7-С4-Н8	106,6	107,3	107,1

Величины зарядов на атомах в молекуле 18К6 в свободном состоянии, в метаноле и ацетонитриле приведены в табл. 3. Анализ зарядов на атомах показывает, что перенос молекулы 18К6 из свободного состояния в среду растворителей приводит к росту отрицательных зарядов на атомах кислорода; величины положительных зарядов на атомах углерода увеличиваются, в то время как величины отрицательных зарядов уменьшаются; заряды на атомах водорода сольватированного 18К6 преимущественно более положительные, по сравнению с таковыми в газовой фазе (за исключением атомов Н4, Н6, Н11, Н15, Н19 и Н22).

Таблица 3

Заряды на атомах в молекуле эфира 18-краун-6 (конформация C_i) в свободном состоянии, метаноле и ацетонитриле, е

Table 3. The charges on the atoms of 18-crown-6 (C_i conformation) for a free state, methanol and acetonitrile, e

	В свободном состоянии	В метаноле	В ацетонитриле
O1	-0,299	-0,389	-0,329
O2	-0,299	-0,390	-0,328
С3	0,041	0,024	0,036
С4	-0,047	-0,014	-0,030
Н5	0,054	0,080	0,063
Н6	0,089	0,099	0,082
Н7	0,075	0,094	0,082
Н8	0,087	0,106	0,095

Таблица 4

Непрерывное ($\tau_{\text{ВС}}^{\text{C}}$) и продолжительное ($\tau_{\text{ВС}}^{\text{I}}$) времени жизни водородных связей при $T = 298,15 \text{ K}$
Table 4. Continuous ($\tau_{\text{ВС}}^{\text{C}}$) and integral ($\tau_{\text{ВС}}^{\text{I}}$) lifetimes of hydrogen bonds at $T = 298.15 \text{ K}$

Система	Молекулы, участвующие в образовании водородной связи	$\tau_{\text{ВС}}^{\text{C}}$, пс	$\tau_{\text{ВС}}^{\text{I}}$, пс
MeOH-MeOH	MeOH-MeOH	1,4	11,9
18К6-{MeOH-MeOH}	MeOH-MeOH	2,1	10,1
	18К6-MeOH	0,6	6,7

В дополнении квантово-химических расчетов структур 18К6, было проведено молекулярно-динамическое моделирование молекулы 18К6 в среде метанола. В табл. 4 представлены рассчитанные значения средних времен жизни водородных связей для систем, одна из которых состоит только из молекул метилового спирта, а другая – из молекулы эфира 18К6, окруженной молекулами метанола. Как следует из данных таблицы, значения продолжительного и непрерывного времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта для обеих систем оказались больше, чем аналогичные параметры для водо-

родных связей между 18К6 и метанолом. Это, вероятно, может свидетельствовать о более сильной ассоциации между молекулами MeOH-MeOH, чем MeOH-18К6. Отсутствие специфических взаимодействий между молекулами 18К6 и метанола подтверждается значениями энтальпий переноса 18К6 из тетрахлорметана, в растворах которого специфические взаимодействия отсутствуют, в метанол ($\Delta_{tr}H(18К6) = -0,8$ кДж/моль) [26].

Энтальпия переноса 18К6 из тетрахлорметана в ацетонитрил составляет $-40,6$ кДж/моль,

что свидетельствует о наличии сильных специфических взаимодействий 18К6 с ацетонитрилом, сопровождающихся образованием молекулярного комплекса состава 18К6·2АН, который может быть выделен в кристаллическом состоянии [24, 26].

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2293.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Лен Ж.-М.** Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. 1998. 334 с.
2. **Ohtsu K., Ozutsumi K.** // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 45. P. 217-224.
3. **Баранников В.П., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И.** // Координац. химия. 2002. Т. 2. № 3. С. 163-172.
4. **Богомолов Е.А., Баранников В.П., Вьюгин А.И., Крестов Г.А.** // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1992. Т. 1. № 2. С. 185-190.
5. **Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н.** // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 6. С. 884-886.
6. **Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н.** // Журн. физич. химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 205-207.
7. **Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н.** // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 12. С. 1965-1967.
8. **Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н.** // Журн. физич. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1055-1058.
9. **Kalidas C., Raghunath R.** // J. Incl. Phenom. and Molec. Recogn. in Chem. 1994. V. 17. P. 345-349.
10. **Волкова М.А., Кузьмина И.А., Кузьмина К.И., Усачева Т.Р., Шарнин В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 6. С. 7-9.
11. **Rounaghi G.H., Zavvar M.H.A., Boosaedi F., Khoshnood R.S.** // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 47. P. 101-107.
12. **Bagatur'yants A.A., Freidzon A.Ya., Alfimov M.V., Baerends E.J., Howard J.A.K., Kuz'mina L.G.** // J. Mol. Struct.(Theochem). 2002. V. 588. P. 55-69.
13. **Glendening E.D., Feller D., Thompson M.A.** // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10657-10669.
14. **Al-Jallal N.A., Al-Kahtani A.A., El-Azhary A.A.** // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. N 16. P. 3694-3703.
15. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A.** Gaussian 03 (Revision A.1). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003. 3 p.
16. **Becke A.D.** // Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 38. N 6. 3098-3100.
17. **Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J.** // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627.
18. **Hertwig R.H., Koch W.** // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. N 5-7. P. 345-351.
19. **Dunning T.H.** // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023.
20. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.

REFERENCES

1. **Lehn J.-M.** Supramolecular Chemistry. Concept and Perspectives. Novosibirsk: Nauka. 1995. 334 p. (in Russian).
2. **Ohtsu K., Ozutsumi K.** // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 45. P. 217-224.
3. **Barannikov V.P., Gusejnov S.S., V'jugin A.I.** // Koord. Khimiya. 2002. V. 2. N 3. P. 163-172 (in Russian).
4. **Bogomolov E.A., Barannikov V.P., V'jugin A.I., Krestov G.A.** // Zhurn. Khim. Termodinamiki i Termokhimii. 1992. V 1. N 2. P. 185-190 (in Russian).
5. **Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N.** // Rus. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 6. P. 1078-1080.
6. **Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N.** // Rus. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. N 2. P. 151-153.
7. **Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N.** // Rus. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 12. P. 2591-2593.
8. **Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N.** // Rus. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 6. P. 946-949.
9. **Kalidas C., Raghunath R.** // J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. in Chem. 1994. V. 17. P. 345-349.
10. **Volkova M.A., Kuz'mina I.A., Kuz'mina K.I., Usacheva T.R., Sharnin V.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol. 2015. V. 58. N 6. P. 7-9 (in Russian).
11. **Rounaghi G.H., Zavvar M.H.A., Boosaedi F., Khoshnood R.S.** // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 47. P. 101-107.
12. **Bagatur'yants A.A., Freidzon A.Ya., Alfimov M.V., Baerends E.J., Howard J.A.K., Kuz'mina L.G.** // J. Mol. Struct.(Theochem). 2002. V. 588. P. 55-69.
13. **Glendening E.D., Feller D., Thompson M.A.** // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10657-10669.
14. **Al-Jallal N.A., Al-Kahtani A.A., El-Azhary A.A.** // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. N 16. P. 3694-3703.
15. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A.** Gaussian 03 (Revision A.1). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003. 3 p.
16. **Becke A.D.** // Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 38. N 6. 3098-3100.
17. **Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J.** // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627.
18. **Hertwig R.H., Koch W.** // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. N 5-7. P. 345-351.
19. **Dunning T.H.** // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023.
20. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.

21. **Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J.** // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 40. P. 16098-16104.
22. **Apol E., Apostolov R., Berendsen H.J.C.** GROMACS-4.5.4 Sweden. 2001–2010. <http://www.gromacs.org>.
23. **Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.** // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 45. P. 11225-11236.
24. **Хираока М.** Краун-соединения. М.: Мир. 1986. 363 с.;
25. **Buschmann H.-J.** // Chem. Ber. 1985. V. 118. N 7. P. 2746-2756.
26. **Вьюгин А.И., Антина Е.В., Березин М.Б. Лебедева Н.Ш., Баранников В.П.** // Сб. трудов «Химия растворов и технология жидкофазных материалов. Достижения и перспективы». Иваново: ИХР РАН. 2006. С. 86-104.
21. **Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J.** // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 40. P. 16098-16104.
22. **Apol E., Apostolov R., Berendsen H.J.C.** GROMACS-4.5.4 Sweden. 2001–2010. <http://www.gromacs.org>.
23. **Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.** // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 45. P. 11225-11236.
24. **Hiraoka M.** Crown-compounds. M.: Mir Publ. 1986. 363 p.
25. **Buschmann H.-J.** // Chem. Ber. 1985. V. 118. N 7. P. 2746-2756.
26. **V'jugin A.I., Antina E.V., Berezin M.B. Lebedeva N.Sh., Barannikov V.P.** // Collection «Solution chemistry and technology of liquid-phase materials. Advantages and prospects». Ivanovo: ISC-RAS. 2006. P. 86-104 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.12.2015

Принята к печати 11.03.2016