

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.376

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА АКРИДИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В SiO₂ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-ПЛЕНКИ, НА АММИАК

© 2013 г. Н. И. Селиванов, Л. Г. Самсонова, Т. А. Солодова, Т. Н. Копылова, Е. Н. Тельминов

Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

E-mail: Selivanov_chem@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2012 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства акридина в пленках SiO₂, синтезированных золь–гель-методом с использованием кислотного гидролиза тетраэтоксисилана. Показано, что акридин в пленках находится в протонированной форме. Сенсорные свойства пленок, допированных акридином на газообразный аммиак исследованы по флуоресцентному отклику (падение интенсивности) протонированной формы. Продемонстрирована возможность многократного использования одного образца без заметного падения чувствительности. Показано, что флуоресцентный отклик составляет 6–8% на ПДК аммиака в газовой смеси с аргоном.

DOI: 10.7868/S0030403413030227

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия интенсивно ведутся исследования по разработке портативных быстродействующих сенсорных материалов и устройств на всевозможные аналиты: кислород, аммиак, пары органических растворителей, глюкозу, ртуть и другие тяжелые металлы. Такие сенсорные установки востребованы на производстве, в медицине, для экологического мониторинга окружающей среды и т.д.

Исследования ведутся как в плане разработки материала (сенсорный элемент + среда, в которую он иммобилизован), так и методов регистрации результата воздействия аналита на сенсорный материал.

Немаловажным в сенсорных устройствах является время отклика регистрируемого сигнала на взаимодействие с аналитом. Для его сокращения до нескольких секунд часто используются оптические методы, основанные на регистрации изменения спектров поглощения, флуоресценции, коэффициентов преломления, отражения, и тонкие пористые пленки (часто менее 1 мкм), допированные органическим сенсорным веществом.

В качестве материала для иммобилизации сенсорных молекул перспективны пленки, полученные золь–гель-методом. Во-первых, золь–гель-синтез достаточно прост и идет при комнатных температурах, во-вторых, полученные пленки имеют пористую структуру [1], что обеспечивает легкий доступ для молекул аналита к иммобилизованным в пленки молекулам-сенсорам. В качестве прекурсоров широко используются различные алкоксисиланы (тетраэтоксисилан, тетраметоксисилан и их замещенные). Пленки, полученные из

этих материалов, обладают хорошей адгезией к стеклянным подложкам и оптоволокну.

Как уже сказано выше, аммиак – одно из веществ, требующее контроля в окружающей среде. Он используется в производстве взрывчатых веществ, удобрений. Избыточное содержание аммиака в атмосфере может нанести существенный вред здоровью человека и экосистеме. Длительное вдыхание даже малой дозы аммиака может вызвать серьезное отравление. Пороговое содержание аммиака в воздухе составляет 20 мг/м³ (28.7 ppm) [2]. Быстрое в режиме реального времени определение концентрации аммиака особенно важно для химии окружающей среды, так как аммиак является щелочным компонентом в атмосфере. Ион аммония NH₄⁺, образуемый в атмосфере, является одним из главных компонентов формирования атмосферных аэрозолей, играющих основную роль в образовании искусственного дождя.

Традиционно определение аммиака выполнялось в лаборатории потенциометрическим методом [3]. Преимуществами этого метода является точность, чувствительность и селективность. Однако он имеет значительные ограничения, связанные с потреблением аналита, использованием стационарного инструмента, требующего опытного оператора.

Другой вид приборов для регистрации концентрации аммиака, требующий рутинных операций, – коммерческие инфракрасные газоанализаторы. Такие приборы хотя и чувствительны, но достаточно дорогие и громоздкие.

Детекторы, основанные на проводимости тонких пленок полупроводников [4], могут регистри-

ровать газообразный аммиак, но тоже не лишены недостатков, связанных с воспроизводимостью, стабильностью, селективностью и сроком работы. Другой способ обнаружения аммиака – использование его основных свойств при взаимодействии с рН чувствительными индикаторами. С этой целью используется бромкрезол пурпурный [5–10], бром тимол голубой [11], а также люминофоры – производные флуоресцеина [12], родамин В [13]. Что касается среды для иммобилизации сенсора, то применялись поливиниловый спирт [14], полиметилметакрилат [6], силиконовый эластомер, нафийон, этилцеллюлоза [15], поливинилхлорид [13], в более поздних работах использован материал, полученный золь–гель-способом из алкоксисилановых прекурсоров [7, 12, 16, 17] как наиболее перспективный.

Молекулы красителей, используемые в оптической сенсорике, должны иметь четкий оптический отклик на присутствие посторонних молекул или ионов (обладать яркими сольватофлуорохромными свойствами).

Перспективными молекулами для создания материала оптического сенсора являются молекулы соединений акридинового ряда. Так, в работе [18] нами был применен комплексный подход, сочетающий экспериментальные и квантово-химические исследования спектрально-люминесцентных свойств акридина и его протонированной формы. Квантово-химические расчеты молекул выполнены с использованием оригинального пакета программ на основе полуэмпирического метода INDO со специальной спектроскопической параметризацией, особенностью которого является возможность расчета констант скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов.

В результате этих исследований было показано, что протонирование акридина ведет к существенному изменению положения максимума полосы и квантового выхода флуоресценции от 0.03 в этаноле для нейтральной формы до 0.27 для протонированной формы. Проведенные квантово-химические расчеты показали, что протонирование приводит к понижению энергии состояния S_1 по сравнению с нейтральной формой и исчезновению близко расположенных состояний $\pi\pi^*$ -природы. Для протонированной формы акридина нижние и синглетные, и триплетные состояния имеют $\pi\pi^*$ -орбитальную природу. Скорость синглет-триплетной конверсии на нижележащие триплетные состояния той же орбитальной природы уменьшается на несколько порядков, что приводит к активации флуоресценции соединения.

Столь существенное изменение спектрально-люминесцентных свойств при протонировании открывает возможность применения акридина в оптической сенсорике. Так, протонированную форму акридина можно использовать как актив-

ную среду для определения веществ с основными свойствами. В качестве такого анализита может выступать аммиак. Аналитическим сигналом в случае использования акридина является падение интенсивности максимума полосы флуоресценции протонированной формы акридина как ответная реакция на взаимодействие с аммиаком.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств акридина в пленках, полученных золь–гель-способом из тетраэтоксисилана (TEOS), при воздействии на них аммиаком.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для синтеза зольей использованы TEOS, этанол, соляная кислота, дистиллированная вода. TEOS и этанол очищались фракционной перегонкой с отбором средней фракции с $t_{\text{кип}} = 166$ и 78°C соответственно. 0.1 М раствор соляной кислоты готовился из фиксанала, для разведения использовалась вода.

Синтез материала проводился следующим образом: 2 мл TEOS и 2.5 мл этанола тщательно смешивались в закрытой емкости при комнатной температуре. Затем в емкость при максимально возможном перемешивании добавлялся 0.8 мл 0.1 М водный раствор соляной кислоты, и перемешивание продолжалось еще 3 ч до прохождения гидролиза.

Полученный золь выдерживался при комнатной температуре в течение суток для созревания. Пленки из зольей формировались методом центрифугирования на стеклянных подложках при скорости 2000 об/мин и времени вращения 20 с. В качестве подложек использовались покровные стекла для микроскопа, тщательно обезжиренные в органических растворителях, промытые и просушенные при 110°C в течение 5–6 ч. Акридин вводился в готовый золь до получения концентрации 5×10^{-4} , 10^{-3} , 5×10^{-3} , 10^{-2} М. В работе приведены результаты для образцов, приготовленных из золя, содержащего акридин в концентрации 5×10^{-3} М, поскольку образцы с меньшей концентрацией акридина дают достаточно слабые интенсивности спектров поглощения и флуоресценции, а для образцов с большим содержанием акридина имеет место тушение, по-видимому, вследствие агрегации.

Оценка толщины полученных пленок, нанесенных на кремниевую подложку, проводилась с использованием эллипсометра LEF 757. Результаты показали, что толщина пленок составляет ~300 нм.

Исследованы два набора образцов, отличающихся способом сушки после формирования пленок. В первом случае пленки хранились (проходили этап “старения”) в закрытой емкости в течение ме-

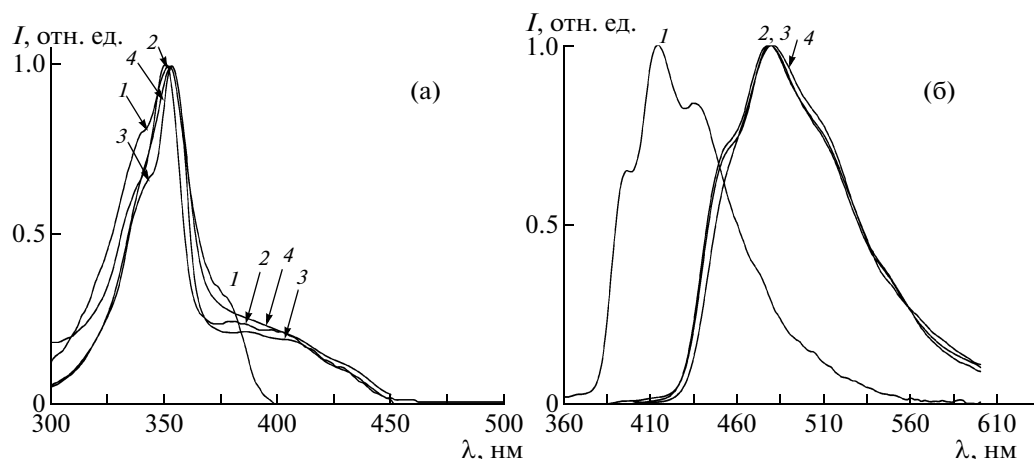


Рис. 1. Спектры: а – поглощения акридина: в этаноле (1), этаноле + HCl (2), возбуждения флуоресценции в пленках без температурной обработки ($\lambda_{\text{рег}} = 480$ нм) (3), возбуждения флуоресценции в пленках, высушенных при 110°C в течение 7 ч (4), б – излучение акридина в этаноле (1), этаноле + HCl (2), пленках без температурной обработки (3), пленках, высушенных при 110°C в течение 7 ч (4).

сяца перед исследованиями без дополнительной температурной обработки. Во втором случае накануне исследования образцы прогревались под вакуумом при 110°C в течение 7 ч.

Все спектральные исследования выполнены на спектрофлуориметре CM2203 (SOLAR, Беларусь).

Сенсорные свойства полученных пленок с акридином исследовались в газовой кювете, размещенной в кюветном отделении спектрофлуориметра. Кювета изготовлена из нержавеющей стали с отполированной внутренней поверхностью. В переднюю стенку кюветы вмонтировано кварцевое окно для возбуждающего и регистрируемого излучений. В боковых стенках кюветы имеются два отверстия для подачи и вывода газовой смеси. Регистрация флуоресцентного излучения осуществлялась под углом 60° к возбуждающему излучению.

Для формирования потоков газовой смеси использовано устройство УФПГС-4 (ООО “Современное лабораторное оборудование”, Новосибирск), позволяющее создавать однородные по составу газовые потоки с заданными концентрацией и скоростью расхода. В устройстве используются регуляторы расхода газов, имеющие большой динамический диапазон регулировки потока и малое время установления заданного значения величины потока. Устройство оснащено USB-интерфейсом и работает под управлением персонального компьютера. В качестве газа-разбавителя использовался аргон. Содержание аммиака в газовой смеси варьировалось от 0.002 (что соответствует 0.7 ПДК) до 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как сказано выше, акридин может быть перспективным в роли сенсора на аналиты, обладающей основными свойствами, например аммиака. Соединение легко протонируется в кислых средах ($pK_a = 5.6$ [19]), спектры поглощения и флуоресценции нейтральной и протонированной форм слабо перекрываются, что удобно для аналитических исследований.

На рис. 1а представлены спектры поглощения акридина в этаноле, этаноле с соляной кислотой и спектр возбуждения флуоресценции акридина в пленке, а также (рис. 1б) спектры излучения нейтральной и протонированной форм акридина в этанольных растворах и в пленке. Совпадение спектров поглощения и излучения протонированной формы акридина в растворах с таковыми в пленке свидетельствует, что в образованных кислым способом пленках SiO_2 акридин находится в протонированной форме. Следует сказать, что термическая обработка образцов с целью удаления остаточного растворителя (этанола, воды) из объема пленки не сказывается на форме полос поглощения и флуоресценции (рис. 1), интенсивность излучения акридина в термически обработанных пленках в среднем на 20–25% ниже, чем в пленках, находящихся при комнатной температуре. Из этого можно заключить, что силы основности акридина достаточно, чтобы удерживать протон, перенесенный на атом азота акридина во время золь–гель-синтеза, во время центрифугирования, продолжительной сушки в течение месяца при комнатной температуре и даже дополнительной термической обработке при 110°C в течение 7 ч.

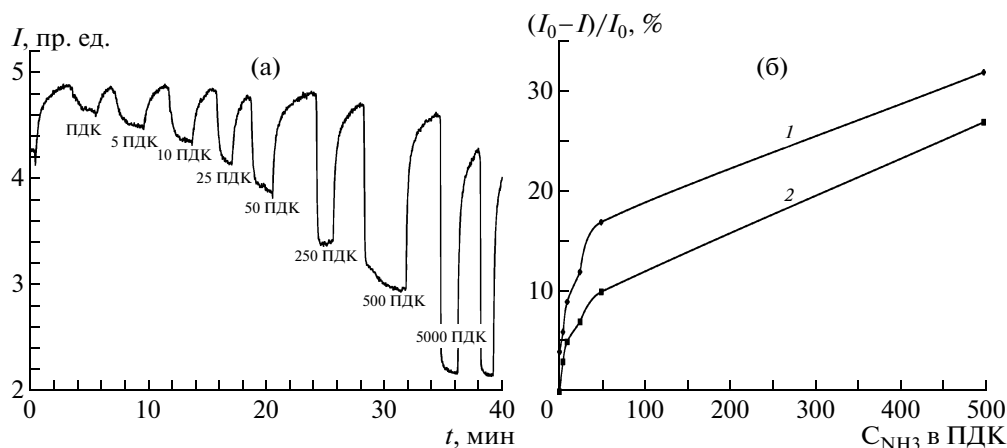


Рис. 2. Флуоресцентный отклик (падение интенсивности) акридина в золь–гель-пленке на содержание аммиака в газовой смеси с аргоном (а), калибровочная кривая по аммиаку (б) для пленки без температурной обработки (1), для пленки, высушенной при 110°C в течение 7 ч (2).

Воздействие аммиака на пленочные образцы контролировалось по изменению интенсивности флуоресценции протонированной формы акридина на $\lambda = 480$ нм при возбуждении в полосу нейтральной формы, $\lambda = 350$ нм (в этой же области лежит S_0-S_2 -переход протонированной формы [18]). Газовая смесь прокачивалась через кювету со скоростью 500 см³/мин. Перед напуском газовой смеси кювета продувалась чистым аргоном. Флуоресцентный отклик пленки с акридином на присутствие аммиака регистрировался в режиме кинетики флуоресценции. На рис. 2а приведена типичная кривая динамики интенсивности флуоресценции золь–гель-пленки с акридином при контакте с газовой смесью аргон–аммиак. Реакцией на контакт с парами аммиака является падение интенсивности максимума спектра флуоресценции протонированной формы акридина тем большее, чем больше концентрация аммиака в газовой смеси.

Важным критерием сенсорной способности материала является отклик на ПДК определяемого вещества. Для аммиака ПДК в воздухе промышленной зоны равен 20 мг/м³ или 10⁻⁶ М. Эксперимент показывает, что полученный материал реагирует на ПДК аммиака падением интенсивности флуоресценции на 6–8%. Отклик же на максимальную концентрацию аммиака, которая в нашем эксперименте составляла 10% (5000 ПДК), в среднем составлял 40–45%.

Другой важной характеристикой сенсорного материала является его время отклика на присутствие аналита (быстродействие). Испытания показали, что пленки с акридином обладают достаточно быстрым откликом. Время отклика зависело от концентрации аммиака, с увеличением концентрации оно уменьшалось. Из рис. 2а видно, что на кривой присутствуют быстрые и мед-

ленные участки отклика. Наличие этих участков говорит о степени доступности протонированной формы акридина в пленке для молекул аммиака. Вначале аммиак взаимодействует с легкодоступными молекулами протонированной формы (быстрый участок кривой), а затем с более труднодоступными, лежащими в более глубоких слоях пленки (медленный участок кривой). Время отклика на быстрых участках в среднем составляло 45 с для малых концентраций и 20 с для больших концентраций аммиака. Для медленных участков время отклика в среднем было 85 и 70 с для малых и больших концентраций аммиака соответственно.

Неоднократное использование рабочей сенсорной среды – далеко немаловажный фактор. Проведенные исследования говорят о возможности восстановления (регенерации) интенсивности флуоресценции пленок с акридином до первоначальной после контакта с аммиаком, что видно из рис. 2а по участкам кривой, на которых производилась продувка кюветы аргоном. Способность к регенерации зависит от концентрации аммиака в подаваемой перед продувкой аргоном газовой смеси: с увеличением концентрации она несколько уменьшается. Время восстановления в среднем составляет около 90 с для малых и средних концентраций и 140 с для высоких концентраций аммиака. Эксперимент показал возможность многократного использования одного и того же образца без заметной потери чувствительности.

На рис. 2б представлена зависимость флуоресцентного отклика пленок с акридином, выраженного в процентах падения интенсивности флуоресценции в сравнении с начальной, от концентрации аммиака в газовой смеси для пленок с разными условиями сушки. Из рисунка видно, что при малом содержании аммиака (до 25 ПДК)

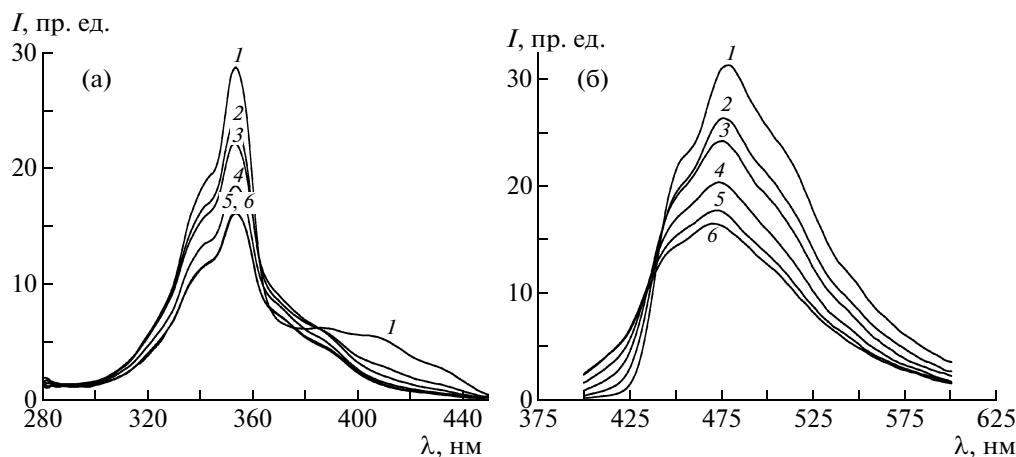


Рис. 3. Изменение спектров возбуждения (а) и флуоресценции (б) акридина в пленках SiO_2 при взаимодействии с различными концентрациями аммиака: до взаимодействия (1), 5 ПДК (2), 25 ПДК (3), 125 ПДК (4), 500 ПДК (5), 5000 ПДК (6).

в газовой смеси зависимость близка к линейной, далее наблюдается процесс “насыщения” флуоресцентного отклика. Такая зависимость может говорить о том, что при малых концентрациях аммиака взаимодействие идет в основном с легкодоступными молекулами протонированной формы акридина, находящимися на поверхности пленки. С увеличением концентрации аммиак начинает взаимодействовать с труднодоступными молекулами протонированной формы, лежащими в более глубоких слоях пленки. Вместе с этим даже при очень высоких концентрациях аммиака (10%) в пленке наблюдается остаточная флуоресценция протонированной формы.

Для объяснения причин остаточной флуоресценции и для более глубокого понимания процессов формирования отклика протонированной формы проведено детальное исследование изменения спектров при взаимодействии с молекулами аммиака (рис. 3).

В пленках, как было выяснено ранее и что видно по спектрам возбуждения (рис. 3а), акридин находится в протонированной форме. Между тем сформированные методом центрифугирования пленки SiO_2 из-за процессов испарения легко летучих компонент золя (этанол, HCl) практически не содержат свободной кислоты, и силы основности акридина в состоянии S_0 достаточно, чтобы удержать на атоме азота протон в момент формирования пленки. Аммиак как молекула с более основными свойствами ($\text{pK}_a = 9.21$ [20]) при контакте с протонированной формой акридина оттягивает на себя протон, тем самым переводя акридин в нейтральную форму. Это видно по уменьшению интенсивности максимумов полос в спектрах возбуждения на 400 и 352 нм, принадлежащих протонированной форме. С увеличением концентрации аммиака процесс перехода акри-

дина в нейтральную форму достигает насыщения, и при концентрациях 500 и 5000 ПДК спектры перестают изменяться (рис. 3а, кривые 5, б), что говорит о переходе всех молекул в нейтральную форму. Вместе с этим даже при максимальном содержании аммиака в газовой смеси (5000 ПДК) флуоресцирует протонированная форма акридина. Объяснить этот факт можно, принимая во внимание гораздо большую основность акридина во флуоресцентном состоянии ($\text{pK}_a = 10.56$ [19]). На роль того, кто может протонировать акридин во флуоресцентном состоянии, можно предложить ион аммония, образованный при взаимодействии с аммиаком в основном состоянии (обратный перенос протона), молекулы воды, удерживаемые матрицей, а также кислые поверхностные ОН-группы самой силикатной матрицы.

Для выяснения этого вопроса проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств акридина в водно-этанольной смеси, содержащей 90% воды с добавками аммиака и соли хлорида аммония (рис. 4). Добавка хлорида аммония проводилась с целью проверки возможности протонирования акридина ионом аммония NH_4^+ во флуоресцентном состоянии.

Исследования показали, что даже при добавлении раствора аммиака интенсивность флуоресценции акридина увеличивается и на несколько нанометров смещается в длинноволновую сторону (рис. 4б, кривая 2), хотя в спектре поглощения не наблюдается заметных изменений.

Добавление хлорида аммония ведет к еще большему “разгоранию” флуоресценции и ее bathochromному сдвигу. Таким же близким (как по положению, так и по интенсивности) к спектру флуоресценции протонированной формы оказался спектр флуоресценции акридина в чистой водно-

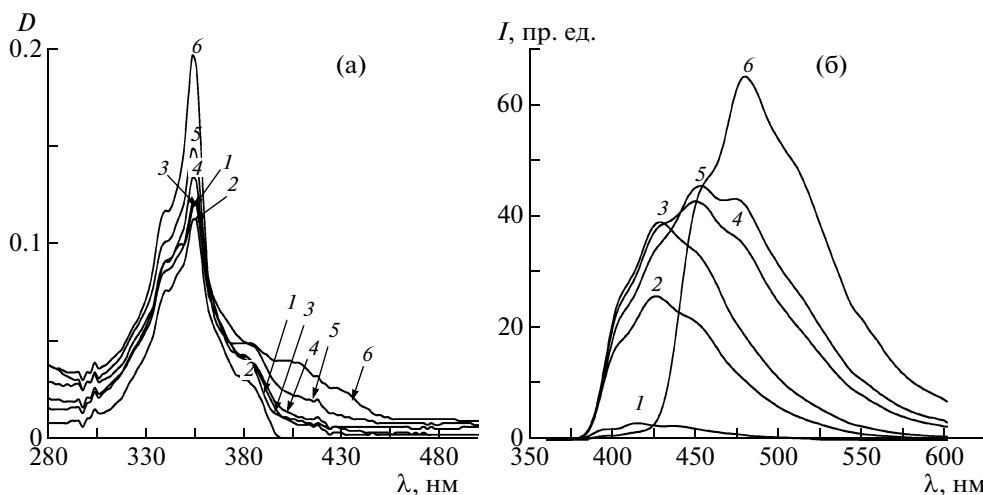


Рис. 4. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) акридина в этаноле (1), с добавкой: аммиака 10 % (2), аммиака (0.05%) + NH_4Cl с $C = 10^{-3}$ М (3), NH_4Cl с $C = 10^{-3}$ М (4), в водно-этанольной смеси (5), HCl с $C = 10^{-3}$ М (6). Концентрация акридина в растворах 10^{-5} М.

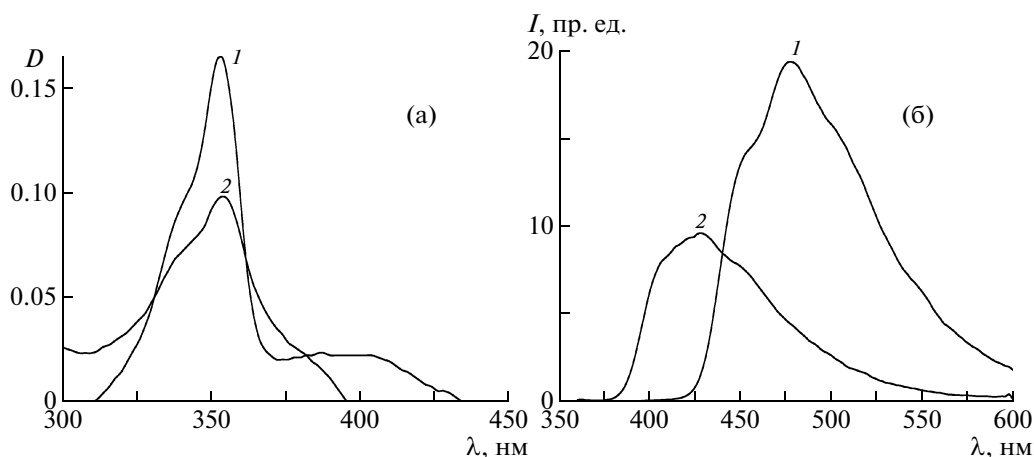


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) акридина в водно-этанольной смеси + HCl с $C = 10^{-3}$ М: до воздействия аммиака (1), после воздействия 500 ПДК аммиака (2). Концентрация акридина в растворах 10^{-5} М.

этанольной смеси (рис. 4б, кривая 5), но и он не соответствует спектру протонированной формы (рис. 4б, кривая 6) и остаточной флуоресценции, наблюдаемой в пленках с акридином. Спектры 2–5 на рис. 4б соответствуют излучению Н-комплексов акридина с водой и ионом аммония. Эти исследования позволяют заключить, что остаточная флуоресценция акридина в пленках SiO_2 обусловлена протонированием акридина во флуоресцентном состоянии протонами ОН-групп на поверхности силикатной матрицы.

Еще одним подтверждением вывода о роли матрицы в формировании остаточной флуоресценции протонированной формы акридина является проведенное исследование поведения спектров поглощения и флуоресценции акридина в

водно-этанольной смеси с соляной кислотой при действии аммиака (рис. 5).

Результаты этого исследования показали, что, как и в пленках SiO_2 , под действием аммиака протонированная форма переходит в нейтральную форму акридина (что и ожидалось). Но в отличие от пленок спектр флуоресценции акридина в водно-этанольной смеси после взаимодействия с аммиаком смещен относительно флуоресценции протонированной формы на 50 нм в коротковолновую область и находится на одной длине волны с максимумом спектра акридина в водно-этанольной смеси с добавкой аммиака и хлорида аммония.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать однозначный вывод

об образовании остаточной флуоресценции протонированной формы за счет протонирования акридина во флуоресцентном состоянии кислыми поверхностными ОН-группами силикатной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что акридин в золь–гель-пленках SiO₂, полученных с использованием кислотного катализатора, находится в протонированной форме, максимум флуоресценции которой (подобно кислому метанольному раствору) лежит на 478 нм. Флуоресцентный отклик акридина в пленках SiO₂ при действии газообразного аммиака заключается в падении интенсивности флуоресценции протонированной формы в результате переноса протона с акридина на аммиак. Остаточная флуоресценция протонированной формы после контакта с большими концентрациями аммиака обусловлена протонированием нейтральной формы акридина в состоянии S₁ протонами кислых ОН-групп поверхности силикатной матрицы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (НШ 512.2012.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brinker C.J.* Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. INC, 1990. 852 p.
2. Гигиенические нормативы “Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны” Г Н 2.2.5. 1313-03. Зарегистрировано в Министерстве юстиции РФ 19 мая 2003 г. № 4568.
3. *Вольшец В.Ф., Вольнец М.П.* Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977. 157 с.
4. *Prasad A.K., Gouma P.I., Kubinski D.J., Visser J.H., Soltis R.E., Schmitz P.J.* // Thin Solid Films. 2003. V. 436. P. 46.
5. *Shahriari M.R., Zhou Q., Sigel G.H.* // Opt. Lett. 1988. V. 13. № 5. P. 407.
6. *Zhou Q., Kritz D., Bonnell L., Sigel G.H.* // Appl. Opt. 1989. V. 28. № 11. P. 2022.
7. *Malins C., Butler T.M., MacCraith B.D.* // Thin Solid Films. 2000. V. 368. P. 105.
8. *Wenqing Cao, Yixiang Duan* // Sensors and Actuators. B. 2005. V. 110. P. 252.
9. *Shiquan Tao, Lina Xu, Joseph C. Fanguy* // Sensors and Actuators B. 2006. V. 115. P. 158.
10. *Passaro V.M.N., Dell’Olio F., De Leonardis F.* // Sensors. 2007. V. 7. P. 2741.
11. *Caglar Perihan, Narayanaswamy Ramaier* // Analyst. 1987. V. 112. P. 1285.
12. *Chen X., Lin L., Li P., Dai Y., Wang X.* // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 506. P. 9.
13. *Preininger Claudia, Mohr J. Gerhard* // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 342. P. 207.
14. *Smock P.L., Orofino T.A., Wooten G.W., Spencer W.S.* // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 4. P. 505.
15. *Vaughan A. Andrew, Baronb Mark, Narayanaswamy Ramaier* // Anal. Commun. 1996. V. 33. P. 393.
16. *Malins C., Doyle A., MacCraith B.D., Kvasnik F., Landl M., Simon P., Kalvoda L., Lukas R., d Puer K., Babusik I.* // J. Environ. Monit. 1999. V. 1. P. 417.
17. *Nivens A. Delana, Schiza V. Maria, Angel S. Michael* // Talanta. 2002. V. 58. P. 543.
18. *Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Копылова Т.Н., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Плотников В.Г., Сажников В.А., Хлебунов А.А., Алфимов М.В.* // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 2. С. 149.
19. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
20. Современные проблемы физической органической химии: Пер. с англ. / Под ред. Вольпина М.Е. М.: Мир, 1967. 559 с.