ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1502–1509

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 547.828.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-МЕТИЛ-2,2'-БИПИРИДИНИЯ ИОДИДА И N,N'-ДИМЕТИЛ-2,2'-БИПИРИДИНИЯ ИОДИДА

© 2023 г. А. В. Долганов[a,*], Л. А. Климаева[a], Е. Е. Мурюмин[a], С. Г. Кострюков[a], А. Ш. Козлов[a], О. В. Тарасова[a], А. В. Князев[b]

[a] *ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва", Саранск, Россия*

[b] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 430005 Саранск, Россия*

**e-mail: dolganov_sasha@mail.ru*

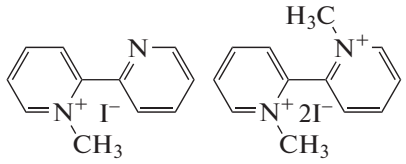
Поступила в редакцию 14.12.2022 г.
После доработки 10.04.2023 г.
Принята к публикации 12.04.2023 г.

С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) впервые изучены и описаны электрохимические свойства N-замещенных солей 2,2'-бипиридина – N-метил-2,2'-бипиридиния иодида и N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида. Показано, что метильные заместители у атома азота в молекуле *орто*-бипиридина оказывают сильное влияние на электрохимические свойства. Для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида были рассчитаны значения константы конпропорционирования, что позволило сделать вывод о степени локализации электрона в исследуемых системах.

Ключевые слова: 2,2'-бипиридин, электрохимические свойства, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044453723100060, **EDN:** IIAXBR

Ввиду стремительного роста энергетических нужд населения планеты вкупе с закономерным сокращением запасов исчерпаемых природных ресурсов, используемых в качестве источников энергии, перед научным сообществом встает задача в поиске новых, альтернативных видов топлива [1]. Известно, что молекулярный водород может по праву считаться перспективным вариантом экологически чистого и безопасного вида топлива [2–4]. В связи со снижением цен на электроэнергию, вырабатываемую с помощью альтернативных источников энергии, электролиз воды может рассматриваться как наиболее перспективный способ производства водорода в промышленных масштабах [5]. Одним из основных барьеров, для активной реализации процесса электролиза воды в промышленности является невысокая эффективность этого процесса, также высокая стоимость и ограниченность используемых катализаторов [6, 7] и как следствие этого стоимость получаемого водорода все еще остается неприемлемо высока. Важно отметить, что в формирование цены на электролизный водород, вклад вносит и стоимость катализаторов, используемых в процессе электролиза. В роли катализаторов выступают дорогие и ограничено доступные металлы – платина, иридий, палладий [8]. Таким образом, их замена на дешевые аналоги, будет способствует снижению стоимости электролизного водорода. Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в последние годы в области создания катализаторов для электрохимического получения водорода, практическое использование разработанных технологий попрежнему весьма ограничено, вследствие низкой эффективности синтетических катализаторов [9–12]. К настоящему моменту синтезировано множество комплексов переходных металлов, обладающих высокой активностью в электрокаталитической генерации водорода в том числе превосходящих гидрогеназы по каталитической активности и величине перенапряжения [13, 14]. Несмотря на это, ни один из большого многообразия молекулярных комплексов не сочетал низких значений перенапряжения с доступностью, высокой активностью и стабильностью, что является необходимым условием экономически жизнеспособного катализатора. Получение электрокатализаторов с необходимыми характеристиками очень сложная и нетривиальная задача. Как показано ранее, при конструировании молекулярных катализаторов процесса получения молекулярного водорода на основе соединений пиридина путем варьирования природы заместителя у атома азота возможно "управлять" механизмом и эффективностью процесса [15–23]. Введение за-



I II

Схема 1. Структурные формулы N-метил-2,2'-бипиридиния иодида (I) и N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида (II).

местителей различной природы к атому азота у производных пиридина позволило обнаружить очень неожиданное электрокаталитическое поведение, ранее не описанное, как для безметальных, так и металл-содержащих электрокатализаторов. Как показано ранее, объединение в одну молекулу двух пиридин-содержащих фрагментов, соединенных между собой по орто-положению – приводит к возникновению синергетического эффекта в каталитической реакции образования молекулярного водорода [24]. Таким образом, "молекулярные платформы" на основе *орто*-замещеного бипиридина, являются крайне интересными и перспективными "платформами" для созданий катализаторов нового поколения. В представленной статье приводятся данные по изучению методом ЦВА электрохимических свойств новых представителей семейства орто-бипиридиновой "платформы" – N-метил-2,2'-бипиридиний иодида и N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний иодида (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические характеристики были исследованы методом циклической вольтамперометрии в специальной трехэлектродной ячейке (10 мл) при помощи цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод (S = 0.07065 см^2); вспомогательный электрод – платиновый электрод; электрод сравнения – стандартный хлорид-серебрянный электрод (E^0 = 0.33 В (CH_3CN) vs Fc/Fc^+). 0.1 М раствор ($н$-$C_4H_9)_4N)BF_4$ использовался в качестве фонового электролита. Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродная ячейка так же промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Измерения проводились при комнатной температуре. Все растворы были предварительно деаэрированы аргоном.

Препаративный потенциостатический электролиз проводили в течение часа. Рабочим электродом был графитовый стержень с площадью поверхности S = 1.5 см^2.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) в УФ-диапазоне 290–800 нм в однолучевом режиме. Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C растворов соединений записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония) (400 и 100 МГц соответственно). Для соединения (**1**) использовали $CDCl_3$, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 м.д. для ядер ^{1}H, 77.16 м.д. для ядер ^{13}C); для соединения (**2**) – D_2O, внутренний стандарт – натриевая соль 3-(триметилсилил)пропансульфоновой кислоты (0.015 м.д. для ядер ^{1}H, 0.050 м.д. для ядер ^{13}C).

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводилось методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [25] и стандартного базисного набора 6-31G [26] из пакета прикладных программ Firefly [27]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного континуума PCM [25], в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. Внутри полости диэлектрическая проницаемость такая же, как в вакууме, снаружи она принимает значение растворителя [28]. Данные для учета растворителя: диэлектрическая проницаемость, радиус молекулы взяты с сайта https://www.scm.com/doc/ADF/Input/COSMO.html. Для подтверждения достижения истинного минимума в ходе оптимизации геометрии рассчитывались частоты нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что полученная структура отвечает минимуму на полной поверхности потенциальной энергии.

Исследуемые соединения получали согласно следующим методикам:

N-метил-2,2'-бипиридиний иодид (1). К раствору 2 г 2,2'-бипиридина (0.013 моль) в 25 мл сухого ацетонитрила прибавляли 2.4 мл (0.039 моль) йодистого метила и выдерживали три дня при температуре 45°C в атмосфере аргона. Выпавшие желто-оранжевые кристаллы диалкилированного продукта отфильтровали, промывали 5 мл ацетонитрила. После прибавления к фильтрату 10 мл диэтилового эфира фильтровали выпавшие кристаллы 1-метил-2,2'-бипиридиния иодида светло-желтого цвета. Выход 2.77 г (73%), т.пл. 142–144°C (этанол). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.:

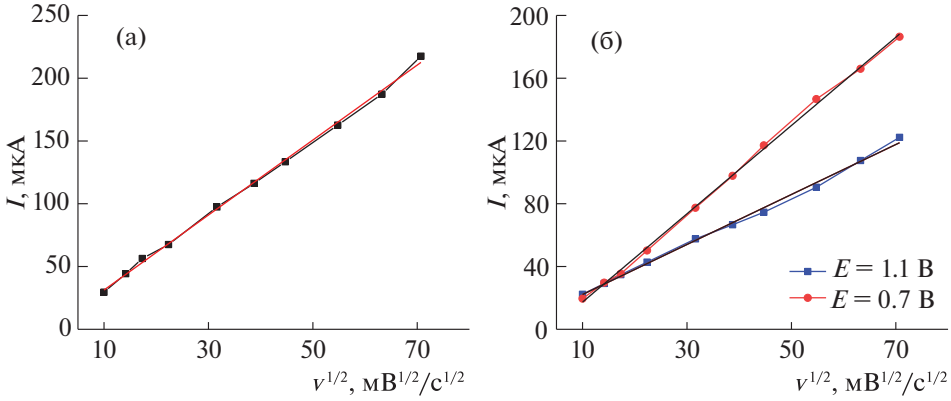


Рис. 1. Зависимости тока от квадратного корня скорости развертки потенциала для соединений I (а) и II (б).

4.48 с (3H, CH_3), 7.52–7.57 м (1$H_{аром}$), 7.98–8.16 м (4$H_{аром}$), 8.19–8.24 м (1$H_{аром}$), 8.67–8.77 м (1$H_{аром}$), 9.56 д (1$H_{аром}$, *J* 5.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 48.55 (1C, CH_3), 126.04 ($C_{аром}$), 126.80 ($C_{аром}$), 128.09 ($C_{аром}$), 130.19 ($C_{аром}$), 138.39 ($C_{аром}$), 146.30 ($C_{аром}$), 147.85 ($C_{аром}$), 149.59 ($C_{аром}$) 150.01 ($C_{аром}$), 152.86 ($C_{аром}$).

N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний иодид (2). К раствору 2 г 2,2'-бипиридина (0.013 моль) в 25 мл сухого ацетонитрила прибавляли 7.2 мл (0.117 моль) йодистого метила и выдерживали 15 ч при температуре кипения растворителя в атмосфере аргона. Выпавшие желто-оранжевые кристаллы отфильтровали, промывали 5 мл ацетонитрила. Выход 2.69 г (85%), т.пл. 166–168°C (этанол). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м.д.: 4.27 с (6H, CH_3), 8.43–8.51 м (4$H_{аром}$), 8.92 т (2$H_{аром}$, *J* 8.3 Гц), 9.28 д (2$H_{аром}$, *J* 6.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ, м.д.: 47.88 (2C, CH_3), 131.24 (2C, $C_{аром}$), 131.39 (2C, $C_{аром}$), 143.04 (2C, $C_{аром}$), 147.90 (2C, $C_{аром}$), 149.46 (2C, $C_{аром}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические свойства синтезированных соединений изучены методом циклической вольтамперометрии. Все наблюдаемые на вольтамперограммах волны соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока (на основании 10 значений полученных при различных значениях развертки потенциала от 100 до 5000 мВ/с (рис. 1)). В анодной области ЦВА всех изученных соединений наблюдаются необратимые волны окисления, типичные для окисления иодид-иона при потенциалах E_1 = 0.78 В и E_2 = 0.95 В (рис. 2 а на примере соединения I) [29].

Введение одного метильного заместителя к атому азота (соединение I) значительно меняет электрохимическую картину относительно незамещенного *орто*-бипиридина [25]. Значение волны восстановления очень сильно смещается в анодную область, с E = –1.7 В (рис. 3) для *орто*-бипиридина, до потенциала E = –1.04 В наблюдается образование необратимой волны.

Обратимости процесса не удается добиться даже при увеличении значения скорости развертки потенциала, что указывает на высокую скорость протекания последующий за переносом электрона химической реакции (механизм EX) (рис. 2б). Вероятнее всего при наблюдаемом потенциале происходит восстановление катиона метилзамещенного фрагмента до радикала, который затем вступает в химическую реакцию.

Более существенное изменение цва-картины наблюдается для дизамещенной соли – в этом случае видно образование трех волн, две из которых являются обратимыми при потенциалах E_1 = = –(0.67/0.59) В, E_2 = –(0.75/0.69) В (рис. 4). Как видно из представленных данных, две первые волны восстановления имеют близкие значения потенциалов восстановления. Это связано с идентичностью редокс-центров, а за счет короткого спейсора (одна C–C-связь), за переносом первого электрона, образующийся монорадикал уже имеет отличное от превосходного строение и, это и приводит к незначительному смещению потенциала при переносе второго электрона. Если бы редокс-активные центры были разделены между собой длинным спейсором, то можно было бы ожидать появления двухэлектроной волны.

Величина $\Delta E = E_p^a - E_p^c$, являющаяся мерой обратимости переноса заряда, для обеих волн составляют 80 и 60 мВ. Третья волна, при потенциале E_3 = –1.1 В является необратимой. Наблюдаемое поведение можно объяснить следующим образом: при потенциалах –0.67 и –0.74 В происходит постадийное восстановление каждого катиона до радикала, в результате чего образуется хиноидная структура. Затем, при потенциале – 1.1 В наблюдается ее восстановление до анион-

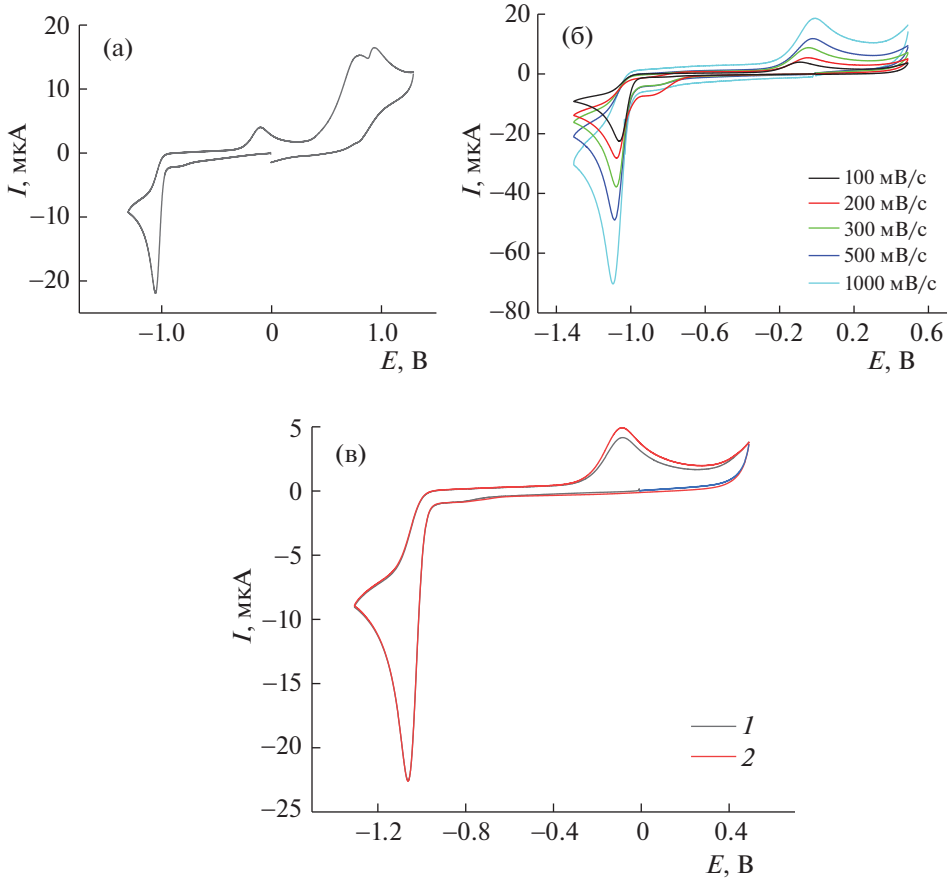
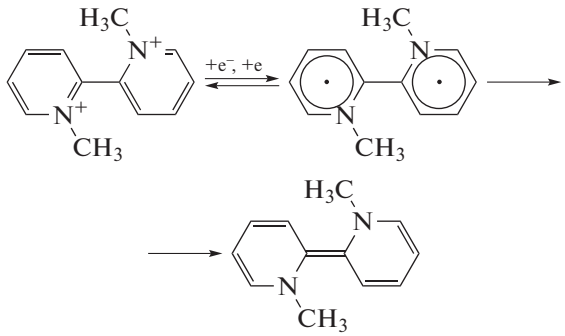


Рис. 2. Вольтамперограммы соединения I (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, Ag/AgCl/KCl_{aq}) – а; при различных скоростях развертки потенциала – б; (*1*, *2*) – два последовательных скана – в.

радикала, который вступает в последующие химически реакции:



Как видно из рис. 4в с увеличением скорости развертки потенциала соотношение токов увеличивается, что может указывать на протекание редокс-процесса по механизму EX.

Образование хиноидной структуры нами было доказано при проведении препаративного электролиза при потенциале E = –1.0 В. Исследование реакционной смеси после часового препаративного электролиза ацетонитрильного раствора соединения II методами спектроскопии ЯМР 1H (рис. 5) показал наличие в смеси продукта электрохимического восстановления соединения III, а также исходного соединения.

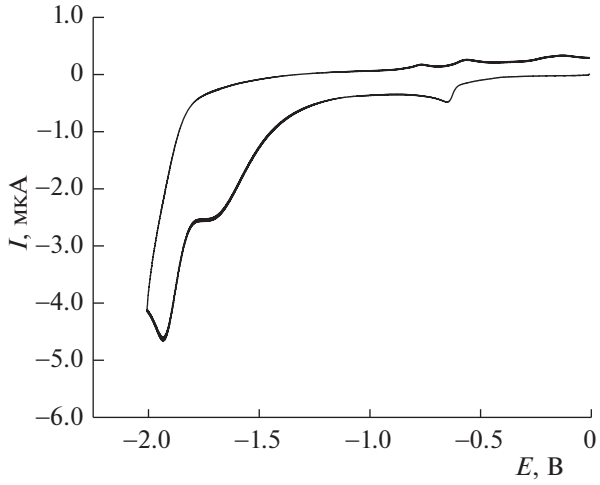


Рис. 3. Вольтамперограмма *орто*-бипиридина (C = = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 М Bu_4NBF_4, Ag/AgCl/KCl_{aq}).

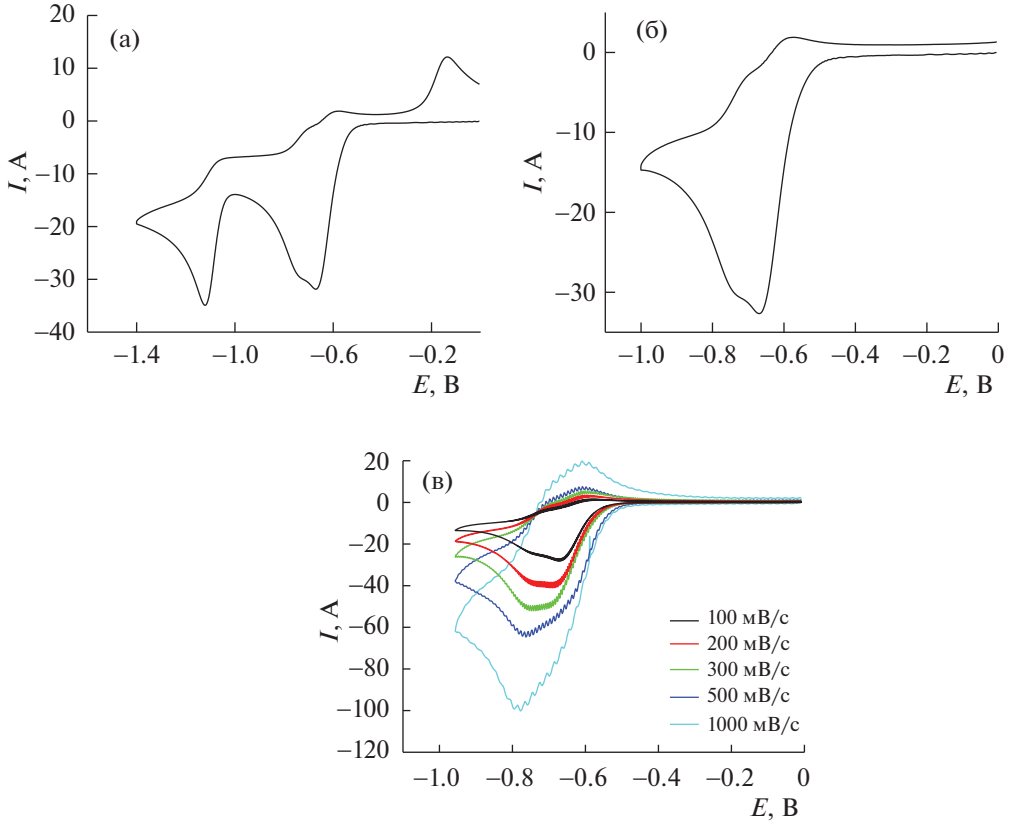


Рис. 4. Вольтамперограммы соединения II (C = 1 мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN, 0.1 M Bu_4NBF_4, Ag/AgCl/KCl_{aq}) в диапазоне потенциалов [–1.6; 0 В] – а; [–1; 0 В] – б; при различных скоростях развертки потенциала – в.

Образование соединения III обнаружено также при исследовании реакционной смеси фотометрическим методом. После электролиза было показано появление новой волны поглощения на длине волны 356 нм (рис. 6).

Ввиду того, что за счет наличия близко расположенных редокс-центров возможно возникновение волн последовательного, или ступенчатого, восстановления, необходимо произвести расчет, позволяющий количественно определить степень электронного взаимодействия между редокс-центрами [30, 31]:

$$\lg K_{con} = \frac{nF(\Delta E)}{RT}, \quad (1)$$

где n – число электронов участвующих в редокс-реакции; F – постоянная Фарадея, ΔE – разность потенциалов пиков близко расположенных центров, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Согласно классификации Робина–Дэя, если значение K стремится к нулю, то система принадлежит к I классу, т.е. электрон локализуется преимущественно на одном центре. Наоборот, большие значения K свидетельствуют о полной делокализации электрона между редокс-центрами.

Таким образом, были рассчитаны значения константы конпропорционирования для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида и получены следующие результаты:

$$\lg_{10} K = \frac{1 \times 96\,500(-0.68 + 0.74)}{8.314 \times 293} = 2.38;$$
$$K = 239.88.$$

Полученные результаты позволяют сделать вывод о сильной степени взаимодействия между редокс-центрами в исходной молекуле. Данный вывод подтверждается результатами квантово-химических расчетов. Так, распределение электронной плотности на НСМО орбитали в N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния показывает, что данная орбиталь полностью локализована по обоим кольцам (рис. 7).

Кроме этого, были рассчитаны, окислительно-восстановительные потенциалы для соединений I и II и продуктов их последовательного электрохимического восстановления. Расчет произведен с использованием уравнения [28]:

$$E^0_{abs} = -(\Delta G^0_{abs}/nF), \quad (2)$$

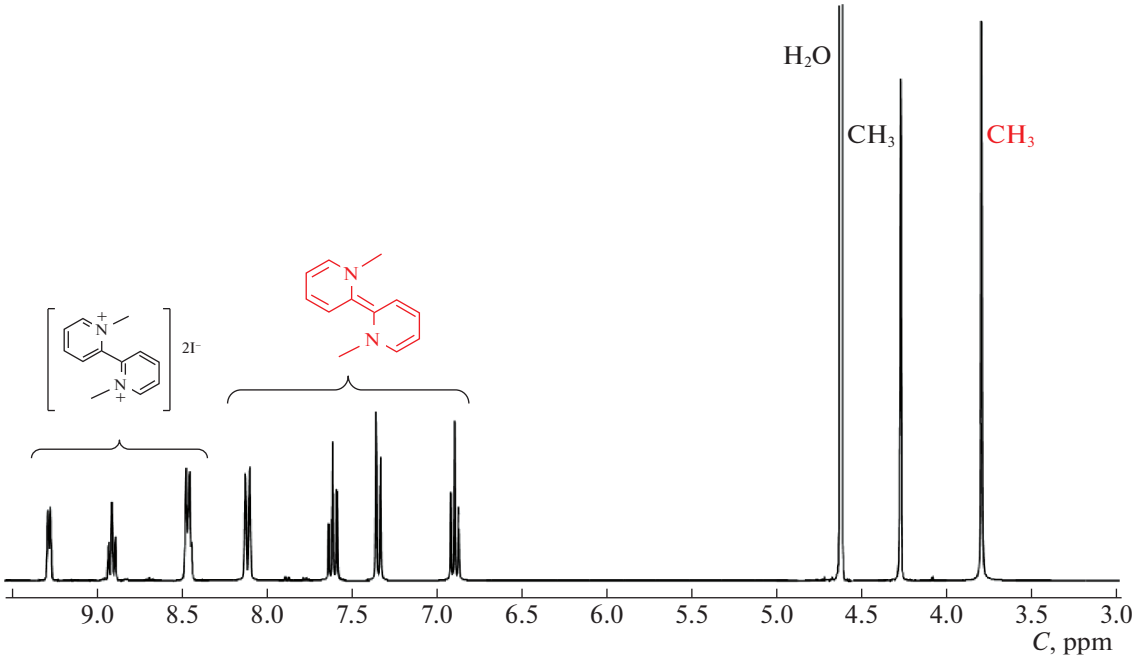


Рис. 5. Спектр ЯМР 1Н (400 МГц) после электролиза смеси при потенциале $E = -1.0$ В.

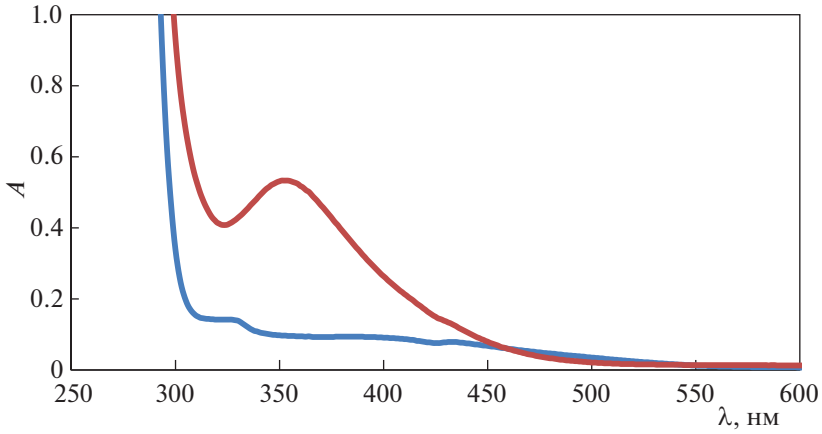


Рис. 6. Спектр поглощения соединения II до (*1*) и после (*2*) электролиза.

где ΔG^0_{abs} – разность свободной энергии реакции Ox + e$^-$ = Red, где Ox и Red означают соответствующие окислительно-восстановительные состояния соединений I и II (катион и радикал; радикал и анион), F – постоянная Фарадея и n – число электронов участвующих в редокс-реакции. Полученные значения E^0_{abs} для соединений I и II были отнесены в редокс-паре Fc/Fc$^+$, которая была оптимизирована аналогичным способом.

На основе полученных свободных энергий нами были рассчитаны теоретические значения потенциалов для наблюдаемых редокс-процессов (таблица 1).

Как видно из таблицы 1, рассчитанные данные находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями. Кроме того, как следует из табличных данных, в случае соединения II, термодинамическая устойчивость продукта получаемого на второй волне восстановления выше, практически, в 2 раза, значения продукта образующегося при первом редокс-переходе, что также указывает на образование термодинамически устойчивой хиноидной структуры, за счет внутримолекулярной димеризации радикалов.

Таким образом, изучены электрохимические свойства N-замещенных солей 2,2'-бипиридина, потенциальных электрокатализаторов для про-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических катодных редокс-потенциалов для соединений I и II

Соединение	Эксперимент, E° (В) vs.				Расчет					
	$Fc\|Fc^+$		Ag/AgCl/KCl		ΔG^0_{abs}, кДж/моль		E^0_{abs}, В Fc^+/Fc = 4.4 В		E° vs. Fc^+/Fc Fc^+/Fc = 0 В	
	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
I	−1.39	–	−1.06	–	−288.54	–	2.99	–	−1.41	–
II	−0.96	−1.05	−0.63	−0.72	−332.93	−607.95	3.45	3.3	−0.95	−1.1

Примечание. $E^\circ = E^a_p + E^c_p/2$.

цесса получения молекулярного водорода. Показано, что введение метильных заместителей к атому азота, приводит к неожиданно сильному катодному сдвигу потенциалов восстановления, до 1 В!, для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний йодида по сравнению с незамещенным орто-бипиридином. Причина столь сильного смещения потенциала восстановления, связана с сильной делокализацией промежуточного монорадикала (продукта одноэлектронного восстановления), и как следствие этого, его устойчивостью, что подтверждается данными значения константы конпропорционирования –239.88. Также в случае N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний йодида, при последовательном электрохимическом восстановлении, за счет внутримолекулярной димеризации образуется производное хинона, что было подтверждено спектроэлектрохимическим методом. Полученные результаты в дальнейшем будут полезны при конструировании молекулярных катализаторов процесса получения молекулярного водорода, поскольку варьирование заместителей у атома азота позволит подбирать оптимальный потенциал для каталитического процесса, протекающего с минимальными значениями перенапряжения.

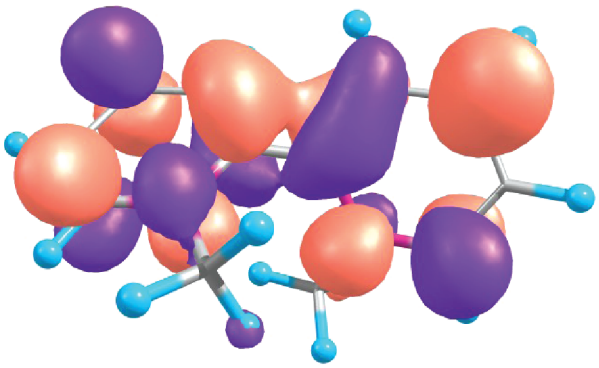


Рис. 7. Распределение электронной плотности электронов для НСМО орбитали для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния йодида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weber R.S.* // ACS Catal., 2019. V. 9. № 2. P. 946. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04143
2. *Chisholm G., Zhao T., Cronin L.* // Elsevier. 2022. P. 559. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824510-1.00015-5
3. *Chen Z., Wei W., Song L. et al.* // Sustainable Horizons. 2022. V. 1. P. 100002. https://doi.org/10.1016/j.horiz.2021.100002
4. Catalysts for Sustainable Hydrogen Production: Preparation, Applications and Process Integration. MDPI. 2022. https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-3671-2
5. *Nørskov J.K., Bligaard T., Logadottir A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 3. https://doi.org/10.1149/1.1856988
6. *Gao X., Kawi S.* // Wiley. 2022. P. 1. https://doi.org/10.1002/9783527815906.ch1
7. *Queyriaux N., Sun D., Fize J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 1. P. 274–282. https://doi.org/10.1021/jacs.9b10407
8. *Wang M., Chen L., Sun L.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 5. P. 6763. https://doi.org/10.1039/c2ee03309g
9. *Huang Y., Mohamed A.G.A., Xie J. et al.* // Nano Energy. 2021. V. 82. P. 105745. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105745
10. *Dubouis N., Grimaud A.* // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 40. P. 9165. https://doi.org/10.1039/C9SC03831K
11. *Cracknell J.A., Vincent K.A., Armstrong F.A.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2439. https://doi.org/10.1021/cr0680639

12. *Merki D., Hu X.R.* // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4 № 10. P. 3878. https://doi.org/10.1039/c1ee01970h
13. *Dolganov A.V., Tarasova O.V., Ivleva A.Y. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 44. P. 27084. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.080
14. *Dolganov A.V., Tarasova O.V., Moiseeva D.N. et al* // Ibid. 2016. V. 41. № 22. P. 9312. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.131
15. *Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020, V. 90. № 7. P. 1229. https://doi.org/10.1134/S1070363220070099
16. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K., et al.* // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. № 5. e3930. https://doi.org/10.1002/poc.3930
17. *Dolganov A.V., Muryumin E.E., Chernyaeva O.Y. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 224. P. 148. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.006
18. *Dolganov A.V., Tanaseichuk, B.S., Tsebulaeva Y.V. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 9559. https://doi.org/10.20964/2016.11.24
19. *Dolganov A.V., Tarasova O.V., Balandina A.V. et al.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. №7. P. 938. https://doi.org/10.1134/S1070428019070030
20. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Yu. et al.* // Intern.J. of Hydrogen Energy 2019. V. 44. № 39. P. 21495. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067
21. *Dolganov A. V., Tanaseichuk B. S., Moiseeva D. N. et al.* // Electrochem. Commun. 2016. V. 68. P. 59. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015
22. *Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostryukov S.G. et al.* // Intern.J. of Hydrogen Energy 2020. V. 45. № 1. P. 501. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.175
23. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tarasova O.V. et al.* // Rus. J. Electrochem 2019. V. 55. № 8. P. 807. https://doi.org/10.1134/S1023193519080056
24. *Ganz O.Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 954. https://doi.org/10.1134/S0036024422050120
25. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 45. P. 11623. https://doi.org/10.1021/j100096a001
26. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // The J. of Chem. Phys. 1971. V. 54. № 2. P. 724. https://doi.org/10.1063/1.1674902
27. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112
28. *Baik M.-H., Friesner R.A.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 32. P. 7407. https://doi.org/10.1021/jp025853n
29. *GAO Yun-Fang, YU Li-Li, LU Qing-Qing, M.A. Chun-An.* // J.Acta Phys. Chim. Sin.2009. V. 25 P. 1421. https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090735
30. *Robin M.B., Day P.* // Elsevier. 1968. V. 10. P. 247. https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60179-X
31. *Zanello P., Tamburini S., Vigato P. A. et al.* // Coordination Chemistry Reviews. 1987. V. 77. P. 165. https://doi.org/10.1016/0010-8545(87)85034-8