

УДК 544.353.3:543.429.23

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ИОННЫХ АССОЦИАТИВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2009 Б. А. Мареха, Е. В. Лукинова, О. Н. Калугин

С использованием теории функционала плотности (DFT) выполнен квантово-химический расчёт оптимальных геометрических характеристик и параметров ^1H -ЯМР спектров ионных пар $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Bu}$; $\text{X} = \text{Br}$, BF_4), а также изолированных катионов R_4N^+ в вакууме и в среде жидкого ацетонитрила. Результаты расчёта подтверждают выдвинутую ранее гипотезу о существовании «проникающих» контактных ионных пар $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ в концентрированных растворах в ацетонитриле.

Ключевые слова: ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ, АЦЕТОНИТРИЛ, ИОННЫЕ ПАРЫ, ^1H -ЯМР, ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.

Введение

Концентрированные растворы солей тетраалкиламмония (ТАА) в ацетонитриле последние несколько десятилетий интенсивно используются в качестве электролитических составляющих суперконденсаторов [1-4]. Тем не менее, прогресс в этой области науки и техники значительно затруднён отсутствием полноценного представления о процессах, происходящих в этих системах, в частности об ионной ассоциации.

Ранее растворы $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Bu}$; $\text{X} = \text{Br}$, BF_4) в ацетонитриле были исследованы кондуктометрическим методом в области низких концентраций. Полученные константы ионной ассоциации увеличиваются с уменьшением суммы радиусов ионов [5], но эти результаты не дали представления о природе ионных ассоциатов, существующих в изученных системах и в области умеренных и высоких концентраций. Для серии растворов R_4NX в ацетонитриле в диапазоне концентраций 0.1-1.2 моль/дм³ была обнаружена концентрационная зависимость химических сдвигов сигналов протонов алкильных групп ТАА катионов: с ростом концентрации соли соответствующие сигналы смещаются в слабое поле. Степень выраженности этой зависимости коррелирует с полученными кондуктометрическим методом константами ассоциации и наиболее выражена для внутренних метиленовых протонов алкильных групп.

Была выдвинута гипотеза о существовании в данных системах контактных ионных пар, в которых атомы электроотрицательных элементов анионов (F, Br) располагаются в непосредственной близости к атомам водорода α -метиленовых (внутренних) групп алкильных остатков ТАА катионов и значительно влияют на их свойства.

Для проверки этой гипотезы в настоящей работе выполнен квантово-химический расчёт оптимальных геометрий и параметров ^1H -ЯМР спектров для $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$, а также для соответствующих изолированных ТАА катионов в вакууме и в среде жидкого ацетонитрила. Особое внимание уделено влиянию атомов аниона на структуру и свойства многоатомных ТАА катионов.

Методика квантово-химических расчётов

Первым шагом в расчёте свойств и параметров каждого объекта был поиск оптимальной геометрической конфигурации. В связи со значительной гибкостью структуры ТАА катионов все полученные оптимизированные структуры проверялись на минимум энергии по отсутствию отрицательных частот в рассчитанном колебательном спектре.

Далее для оптимизированных структур рассчитывались параметры ЯМР спектров (химические сдвиги протонов). Для получения количественного значения химического сдвига сигнала протонов аналогичные операции проводились для соединения сравнения (ТМС). Химические сдвиги вычисляли как разницу значений изотропной составляющей тензора магнитного экранирования для ТМС и для соответствующего объекта.

Для оценки влияния концентрации на свойства многоатомных ТАА катионов исследовалось 3 группы объектов:

изолированные ТАА катионы (модель бесконечно разбавленного раствора без межйонных взаимодействий);

контактные ионные пары $R_4N^+X^-$ (модель ионного ассоциата);

ионные пары $R_4N^+X^-$, в которых межйонное расстояние принудительно увеличено на 0.2, 0.4 и 0.6 Å, что соответствует так называемой «физической» модели растворов разной концентрации без ионной ассоциации, в которой разбавление влияет лишь на среднее межйонное расстояние.

Все квантово-химические расчёты были проведены при помощи программного комплекса Gaussian 03 [6] в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в валентно-расщеплённом базисном наборе 6-31+G(d), расширенном диффузными и поляризационными функциями. Расчёты проводились в вакууме и в среде ацетонитрила. Для учёта среды использовалась модель самосогласованного реакционного поля Онзагера. Параметры ЯМП рассчитывались по методу GIAO.

Выбор методов расчёта диктовался компромиссом между надёжностью результатов и затратами машинного времени [7-9]. Учёт параметров растворителя проводился на примитивном уровне в связи с тем, что задачей данного исследования было качественно показать неспецифический характер влияния среды на изучаемый феномен.

Результаты и их обсуждение

Оптимизированные структуры ионов и ионных пар. Анализ геометрического строения показывает, что, как и следовало ожидать, изолированные в вакууме ТАА катионы стремятся к наиболее симметричной конформации с максимальным удалением алкильных остатков друг от друга. Поскольку вращение вокруг одинарных углерод-углеродных связей относительно свободно, то в исследованных структурах наблюдается такое расположение атомов водорода (рис. 1), при котором соответствующие алкильные остатки находятся в заторможенной конформации и при этом атомы водорода одного остатка максимально удалены от ближайших атомов водорода соседних алкильных групп.

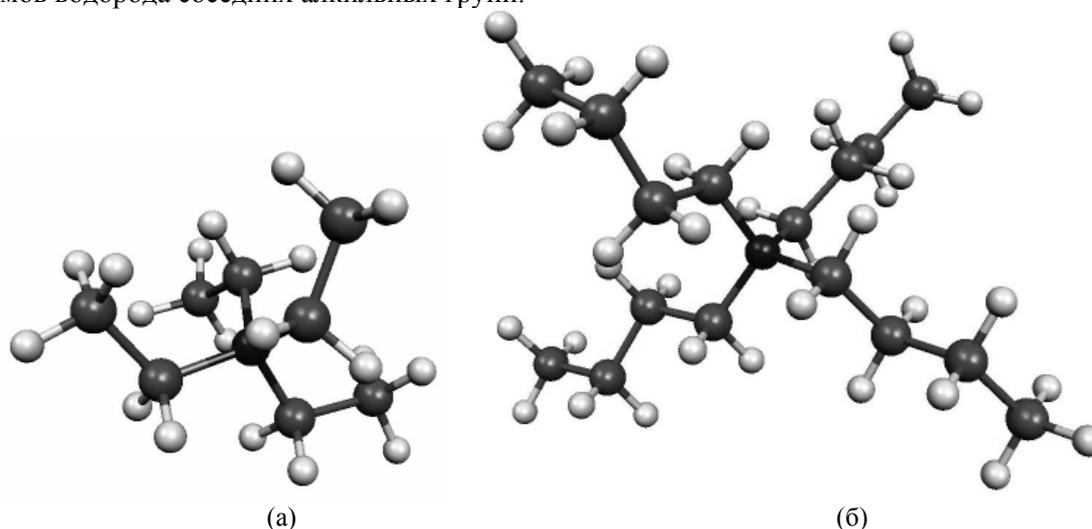


Рис. 1. Геометрии Et_4N^+ (а) и Bu_4N^+ (б) в вакууме по результатам квантово-химических расчётов.

Расчёт показал, что в оптимизированной структуре контактных ионных пар (КИП) $R_4N^+X^-$ можно выделить три практически эквивалентных алкильных остатка ТАА катионов, которые находятся в непосредственном контакте с электроотрицательными атомами аниона (F, Br). Следует отметить, что в отмеченных алкильных остатках наиболее подвержены влиянию аниона атомы водорода α -метиленовых групп (рис. 2). Среди шести атомов водорода трёх α -метиленовых групп, контактирующих с атомами аниона, половина ориентирована несколько ближе к аниону, а другая половина – несколько дальше от него.

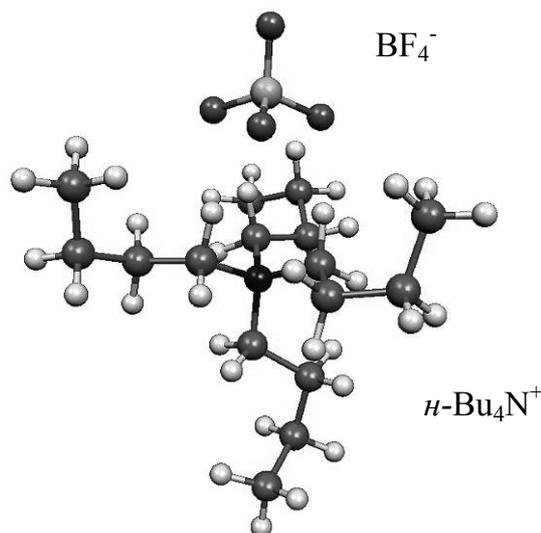


Рис. 2. Оптимизированная геометрия КИП $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ в вакууме.

Также обращает на себя внимание тот факт, что межйонное расстояние в контактных ионных парах (таблица 1) меньше суммы радиусов ионов, указанных в работах [10, 11]: ионные радиусы катионов Et_4N^+ и $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ составляют $3.62\div 4.00$ Å и $4.94\div 4.98$ Å, анионов Br^- и BF_4^- – 1.96 и $2.12\div 2.20$ Å, соответственно. Следовательно, суммы радиусов в исследованных парах противоположных ионов лежат в пределах $5.58\div 5.96$ Å для $[\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-]$, $6.90\div 6.94$ Å для $[n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-]$ и $7.06\div 7.18$ Å $[n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-]$. Таким образом, данные ионные пары следует классифицировать как «проникающие» [12, 13], т. е. такие, в которых противоположные ионы проникают в пустоты «рыхлой» структуры друг друга. В данном случае значительные пустоты имеются в лабильной структуре ТАА катионов, в которые проникают и возмущают структурно жёсткие анионы Br^- и BF_4^- .

Характер данного возмущения достаточно сложен, однако, можно отметить, что при переходе от изолированного катиона ТАА к КИП преимущественно искажается терминальная структура алкильных групп, а тетраэдрическое расположение в пространстве α -метиленовых групп вокруг атома азота остаётся практически неизменным (отклонения соответствующих валентных углов $\alpha\text{-C} - \text{N} - \alpha\text{-C}$ от тетраэдрического лежат в пределах трёх градусов). Тот факт, что значения межйонного расстояния для КИП $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ и $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ очень близки, объясняется тем, что анион разрыхляет структуру катиона вплоть до «непроницаемого» внутреннего слоя α -метиленовых групп. Большее значение этого параметра для $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ объясняется дополнительным отталкиванием аниона от терминальных групп n -бутильных остатков катиона, которое препятствует сближению противоположных ионов.

Таблица 1. Межйонные расстояния в оптимизированных структурах контактных ионных пар. В качестве межйонного выбрано расстояние между центральными атомами соответствующих противоположных ионов – азотом и бромом (бором).

| КИП | $d(\text{N-X}), \text{Å}$ | |
|--|---------------------------|-------------|
| | Вакуум | Ацетонитрил |
| $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ | 3.76 | 3.92 |
| $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ | 3.80 | 3.94 |
| $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ | 4.04 | 4.21 |

В рамках применённого варианта учёта свойств растворителя эффект среды проявляется лишь в дополнительной поляризации, что отражается в незначительном увеличении межйонного расстояния в оптимизированных структурах КИП (таблица 1).

Анализ оптимизированных геометрических структур ионных пар, межйонное расстояние в которых было принудительно увеличено по отношению к оптимизированной структуре соответствующих КИП на 0.2 , 0.4 и 0.6 Å, показал, что удаление ионов друг от друга постепенно снимает возмущение в структурах катионов ТАА, вызванное «проникновением» атомов анио-

нов в пустоты многоатомных катионов. Возмущение структуры катиона ТАА практически незначительно при увеличении межкатионного расстояния на 0.6 \AA и более.

Химические сдвиги сигналов протонов катионов ТАА. Химический сдвиг сигнала какого-либо ядра в спектре ЯМР характеризует дезэкранированность данного ядра, поэтому этот параметр очень чувствителен к ближайшему микроокружению. Поэтому спектроскопия ЯМР, как и некоторые другие виды спектроскопии, при изучении ионной ассоциации позволяет обнаруживать лишь контактные ионные пары [14].

Исходя из анализа полученных оптимизированных структур, можно предположить, что каждый протон должен иметь своё уникальное значение химического сдвига. Однако, наличие внутримолекулярных колебаний делает практически эквивалентными в отношении электронного микроокружения ядра химически эквивалентных атомов водорода: α -, β -, γ -метиленовых и метильных.

Характеристическое время метода ЯМР на несколько порядков больше типичного времени жизни ионных пар согласно [14]: $0.1 \div 10^{-5} \text{ с}$ и 10^{-9} с соответственно. Поскольку ионные ассоциаты в растворе находятся в динамическом равновесии со свободными ионами, то экспериментальный сигнал будет средним по ионным парам и ассоциатам, образовавшимся и распавшимся во время жизни возбуждённого состояния. Вероятность подхода противоиона в растворе одинакова для всех направлений в пространстве, поэтому эквивалентными между собой можно признать все четыре алкильных остатка катионов ТАА в КИП. Таким образом, полученные расчетным путём значения химических сдвигов сигналов протонов алкильных групп катионов ТАА в спектре ^1H -ЯМР можно усреднить по группам химически эквивалентных атомов водорода.

Как показано в таблице 2, химические сдвиги сигналов α -метиленовых протонов претерпевают значительный сдвиг в слабое поле при переходе от изолированных ТАА катионов к «проникающим» КИП $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$. В ряду изученных соединений степень выраженности данного эффекта убывает с ростом суммы радиусов противоионов, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, как по характеру зависимости, так и по масштабам наблюдаемых эффектов.

Подобное явление можно объяснить перераспределением электронной плотности по углеводородным остаткам катионов ТАА в направлении от α -метиленовых атомов водорода из-за электростатического отталкивания отрицательной электронной плотности и расположенного (-ых) в непосредственной близости атома (-ов) аниона. Результатом такого перераспределения электронной плотности является дезэкранирование ядер α -метиленовых атомов водорода, что и проявляется в сдвиге соответствующих сигналов в область слабых полей при переходе от изолированного ТАА катиона к «проникающей» КИП $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$.

Возможным подтверждением гипотезы о перераспределении электронной плотности вдоль алкильных остатков в КИП может служить незначительный сдвиг в область сильных полей сигналов протонов метильных групп Et_4N^+ при переходе к КИП. Избыточная электронная плотность дополнительно экранирует метильные протоны, что отражается в изменении значений соответствующих химических сдвигов. Мы полагаем, что отсутствие подобного эффекта для солей $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ вызвано быстрым затуханием перераспределения электронной плотности по цепочке σ -связей в алкильных остатках. Подобное толкование данного эффекта находит подтверждение в экспериментальных данных [5], в которых аналогичный эффект для сигналов метильной группы был замечен лишь для Et_4NBr .

Модели концентрированных растворов R_4NX в ацетонитриле. Для объяснения наблюдаемой экспериментально концентрационной зависимости химических сдвигов сигналов протонов алкильных групп катионов ТАА в спектрах ^1H -ЯМР растворов R_4NX в ацетонитриле было выдвинуто две гипотетических модели этих растворов:

«химическая»: модель, согласно которой в концентрированных растворах R_4NX в ацетонитриле существует динамическое равновесие между свободными ионами и ионными парами. В рамках данной модели увеличение концентрации соли смещает равновесие «свободные ионы-ионные пары» в сторону образования продуктов ассоциации. Увеличение доли ионных пар отражается в смещении значения макроскопического свойства (в нашем исследовании – химический сдвиг протонов катионов ТАА) к значению для чистого продукта ассоциации;

«физическая»: модель, в которой процессы ионной ассоциации не рассматриваются. Согласно этой модели, увеличение концентрации соли влияет лишь на уменьшение среднего межионного расстояния. Макроскопическое свойство при этом изменяется в результате усиления электростатических взаимодействий между ионами.

Таблица 2. Значения химических сдвигов сигналов (в м.д.) протонов α -метиленовых и метильных групп ТАА катионов в спектре ^1H -ЯМР по результатам квантово-химических расчётов. Диапазон экспериментальных значений при разных концентрациях соли приведен для сравнения из работы [5].

| | | Вакуум | | | | | |
|--|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|---------------------------|---------------|--|
| Объект | Et_4NBr | | Bu_4NBr | | Bu_4NBF_4 | | |
| | $\alpha\text{-CH}_2$ | CH_3 | $\alpha\text{-CH}_2$ | CH_3 | $\alpha\text{-CH}_2$ | CH_3 | |
| $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ | 4.06 | 1.14 | 3.54 | 0.97 | 3.14 | 1.01 | |
| R_4N^+ | 2.83 | 1.34 | 2.80 | 1.18 | 2.80 | 1.18 | |
| | | Ацетонитрил | | | | | |
| Объект | Et_4NBr | | Bu_4NBr | | Bu_4NBF_4 | | |
| | $\alpha\text{-CH}_2$ | CH_3 | $\alpha\text{-CH}_2$ | CH_3 | $\alpha\text{-CH}_2$ | CH_3 | |
| $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ | 3.38 | 1.09 | 3.07 | 0.83 | 2.96 | 0.85 | |
| R_4N^+ | 3.04 | 1.10 | 2.84 | 0.86 | 2.84 | 0.86 | |
| $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ (эксп.) | 3.22-3.28 | 1.23-1.24 | 3.14-3.30 | 0.96 | 3.09-3.12 | 0.97 | |

Для адекватной оценки второй модели расчёты были проведены для ионных пар $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ с принудительно увеличенным межионным расстоянием, как моделей растворов различной концентрации.

Среднее межионное расстояние можно оценить в рамках простой физической модели (точечные ионы в узлах решётки типа NaCl) по формуле (1)

$$d_{+-} = \left(\sqrt[3]{cN_A} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где d_{+-} – среднее межионное расстояние, c – молярная концентрация электролита, N_A – число Авогадро. Для экспериментально исследованного диапазона концентраций 0.1-1.2 моль/дм³ среднее межионное расстояние составит приблизительно 8-20 Å соответственно. Однако, исходя из зависимостей химических сдвигов сигналов протонов от межионного расстояния в ионных парах (рис. 3) в пределах ~3.7-4.8 Å (в зависимости от ионов) на расстояниях 8-20 Å не следует ожидать почти никакой зависимости, следовательно, не должно наблюдаться никаких концентрационных зависимостей в указанных пределах, что не соответствует экспериментальным данным [5].

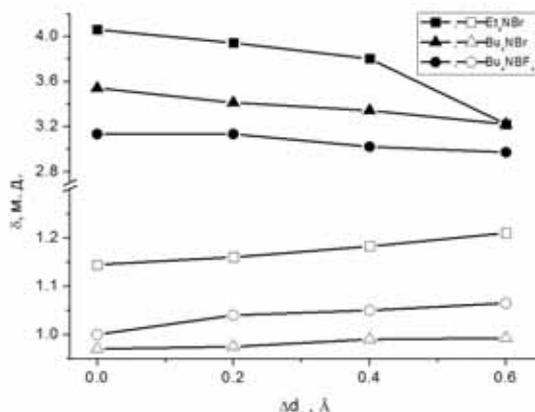


Рис. 3. Зависимость химических сдвигов сигналов α -метиленовых и метильных протонов в спектре ^1H -ЯМР ионных пар $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ от увеличения межионного расстояния Δd_{+-} по отношению к КИП (по результатам квантово-химических расчётов в вакууме). Символы с заливкой соответствуют сигналам α -метиленовых протонов, пустые – сигналам метильных протонов.

Таким образом, показано, что «физическая» модель без учёта ионной ассоциации неприменима для описания концентрированных растворов солей ТАА в ацетонитриле. Проведенное исследование позволяет заключить, что в данных системах существует динамическое равновесие между свободными ионами и продуктами ассоциации. Последние представляют собой контактные ионные пары «проникающего» типа, в которых структурно жёсткие анионы проникают в пустоты лабильной структуры катионов ТАА и непосредственно воздействуют на внутренние атомы катионов. Наиболее подвержены влиянию аниона α -метиленовые атомы водорода, что может быть обнаружено по наличию концентрационной зависимости химических сдвигов соответствующих сигналов в спектрах ^1H -ЯМР. Степень выраженности этой зависимости характеризует степень влияния аниона на соответствующий противоион, в рассмотренном ряду соединений она убывает с ростом суммы радиусов ионов (от Et_4NBr к Bu_4NBF_4).

Литература

1. Waldvogel S.R., Malkowsky I.M., Griesbach U., *et al.* *Electrochemistry Communications*. 2009 Vol. 11. No. 6. P. 1237-1241.
2. Marcus Y.J. *Solution Chem.* 2008. Vol. 37. No. 8. P.1071-1098.
3. Беляков А.И. *Электрохимическая энергетика*. 2006. Т. 6. № 3. С.146-149.
4. Shukla A.K., Sampath S., Vijaymohan K. *Current science*. 2000. Vol. 79, No. 12. P.1656-1651.
5. Лукинова Е.В., Мареха Б.А., Калугин О.Н. XVII Українська конференція за неорганічної хімії. Тези доповідей. – Львів. – 2008. – С.262.
6. Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
7. Casabianca L.B., de Dios A.C. *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. Article number 052201.
8. Saielli G.J. *Phys. Chem. A*. 2008. Vol. 112, No. 35. P. 7987-7995.
9. Tatikolov A.S., Ischenko A.A., Ghelli S., Ponterini G. *Journal of Molecule Structure*. 1998. Vol. 471. P.145-159.
10. Калугин О.Н., Пазюра Ю.И., Колесник Я.В. *Вісн. Харк. нац. ун-ту. Хімія*. 2005. №669. Вип. 13 (36). С. 162-168.
11. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Watcher R. *Phys. And Inorg. Chem.* 1983. Vol. 11. P. 33-144.
12. Boche G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992. Vol. 31. No. 6. P. 731-732.
13. Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd, Updated and Enlarged Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. 653 pages.
14. Marcus Y., Hefter G. *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106, No. 11. P.4585-4621.

Поступила в редакцию 5 июля 2009 г.

Б.А. Мареха, О.В. Лукинова, О.М. Калугин. Теоретичне дослідження природи іонних асоціатів у концентрованих розчинах тетраалкіламонієвих солей в ацетонітрилі.

З використанням теорії функціоналу густини (DFT) проведено квантово-хімічні розрахунки оптимальних геометричних характеристик та параметрів ^1H -ЯМР спектрів іонних пар $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Bu}$; $\text{X}=\text{Br}$, BF_4), а також ізольованих катіонів R_4N^+ у вакуумі та у середовищі рідкого ацетонітрилу. Результати розрахунків підтверджують висунуту раніше гіпотезу про існування «проникаючих» контактних іонних пар $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ у концентрованих розчинах в ацетонітрилі.

Ключові слова: ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВІ СОЛІ, АЦЕТОНИТРИЛ, ІОННІ ПАРИ, ^1H -ЯМР, ТЕОРІЯ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ.

B. A. Marekha, E. V. Lukinova, O. N. Kalugin. A theoretical study on the nature of ionic associates in concentrated solutions of tetraalkylammonium salts in acetonitrile.

A DFT calculations of optimal geometry and ^1H -NMR spectral parameters of $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Bu}$; $\text{X}=\text{Br}$, BF_4) ion pairs and isolated R_4N^+ ions in vacuum and in acetonitrile were performed. The results of calculations justify the previously stated hypothesis of the existence of $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ 'penetrated' contact ion pairs in concentrated acetonitrile solutions.

Keywords: tetraalkylammonium salts, ACETONITRILE, ION PAIRS, ^1H -NMR, DENSITY FUNCTIONAL THEORY.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).