

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 547.828.1

1,3-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-1Н-БЕНЗО[d]ИМИДАЗОЛИЙ ИОДИД – ПРЕДСТАВИТЕЛЬ НОВОГО КЛАССА В СЕМЕЙСТВЕ БЕЗМЕТАЛЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

© 2023 г. А. В. Долганов^{а,*}, Л. А. Климаева^а, С. Г. Кострюков^а, Д. Б. Чугунов^а, А. Д. Юдина^а,
А. Ш. Козлов^а, А. С. Загороднова^а, А. В. Танкова^а, В. О. Жирнова^а, О. В. Тарасова^а, А. В. Князев^б

^аФГБОУ ВО “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва”,
Саранск, Россия

^бНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 02.01.2023 г.

После доработки 02.01.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Изучены электрохимические свойства и электрокаталитическая активность представителя нового класса органических безметалльных электрокатализаторов в реакции получения молекулярного водорода – 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий-3 иодида (I) в присутствии различных по силе кислот (метансульфоновая кислота ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), хлорная кислота (HClO_4) и трифторуксусная кислота (CF_3COOH)). Показано, что эффективность электрокаталитического процесса сильно зависит от pK_a используемых кислот. С использованием метода газовой хроматографии и препаративного электролиза проведенных при потенциалах полуволн в случае всех кислот показало, что во всех случаях регистрируется образование молекулярного водорода с высокими фарадеевскими выходами. В присутствии всех кислот, поведение каталитической волны на ЦВА (циклическая вольтамперограмма), при различных соотношениях концентраций кислоты и катализатора типично для протекания процесса по гомогенному механизму. Методом функционала плотности (DFT) изучен механизм протекающего процесса, выявлены его основные интермедиаты, показано, что стадия протонирования электрохимически генерированных радикалов по С-2 атому углерода соединения I, с образованием С-протонированного катион-радикала – является ключевой в протекании электрокаталитического процесса выделения водорода HER-процесса (Hydrogen Evolution Reaction).

Ключевые слова: молекулярный водород, безметалльные катализаторы, бензимидазол

DOI: 10.31857/S0044453723090042, **EDN:** XJKECC

Помимо широкого применения в различных отраслях промышленности – химическом производстве, нефтепереработке, металлургии – молекулярный водород по праву рассматривается в качестве экологически чистого топлива будущего [1]. Вопрос стремительно растущих потребностей населения в электроэнергии и обеспечения экологической устойчивости может быть решен с помощью производства водорода путем электролиза воды в купе с использованием возобновляемых источников энергии, таких как энергия ветра и солнца [2, 3].

В этой связи, задача поиска альтернативных высокоэффективных электрокаталитических систем, способных заменить платину, до настоящего времени остается актуальной. В состав абсо-

лютного большинства среди разработанных как гомогенных, так и гетерогенных электрокатализаторов для HER, входят переходные металлы, например, Cu [4, 5], Mo [6], Ni [7], Co [8], Fe [9]. Безметалльные каталитические системы на основе органических соединений в настоящее время встречаются редко [10], однако их потенциал недооценен. Катализаторы на “органических платформах” могут обеспечить превосходную синтетическую гибкость, широкую вариабельность потенциалов электрокаталитического процесса и большую химическую стабильность. Ранее было исследовано новое семейство безметалльных “органических платформ” для процесса получения молекулярного водорода на основе производных акридина и пиридина [11–15]. Выявлены основ-

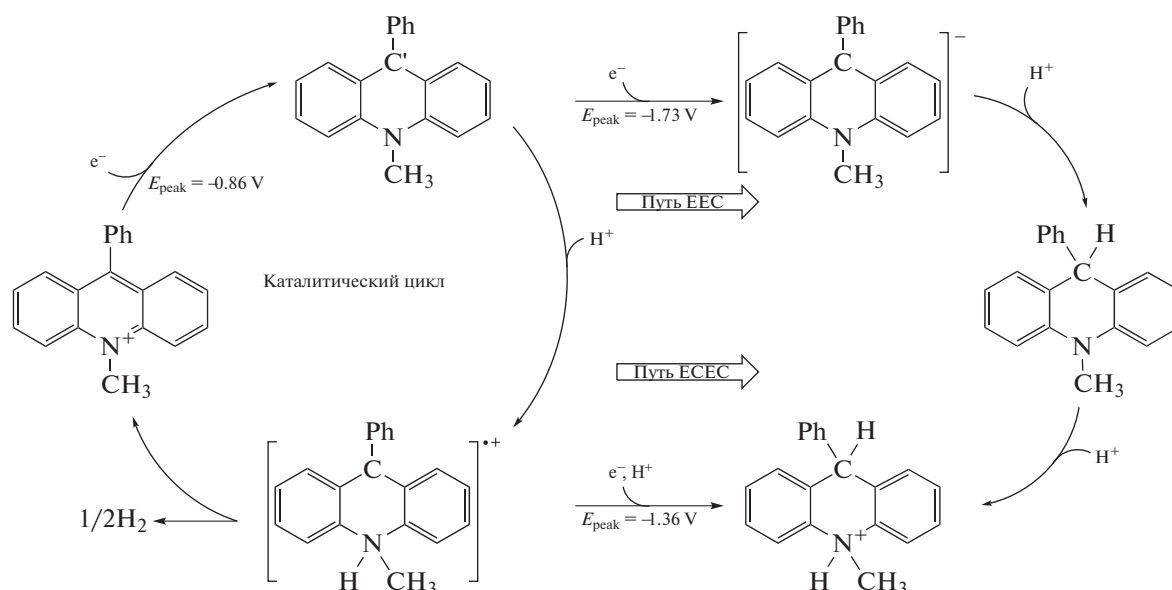


Рис. 1. Механизм электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии PhAcrl.

ные интермедиаты электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии безметалльных органических каталитических систем на основе гетероциклических соединений, позволили определить основные пути рационального дизайна структуры катализаторов нового поколения (новых классов соединений) и “тюнинг” катализаторов уже проявивших свои каталитические свойства [16–22]. Например, варьирование значения редокс-потенциала, путем варьирования природы заместителя у четырех атомов углерода в 2,4,6-трифенилпиридинах позволяет “настраивать” заданное значение редокс-потенциала, а варьирование заместителей у атома азота позволит настраивать основность каталитического центра [16–18]. Для металлокомплексов раздельное варьирование ключевых параметров катализатора — невозможно, это часто приводит к получению эффективных каталитических систем с низким потенциалом их дальнейшего использования.

Еще одним эффективным инструментом поиска потенциальных катализаторов для процесса образования молекулярного водорода, способно-

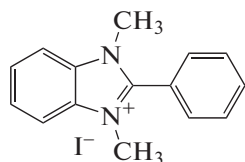


Схема 1. Структурная формула иодида 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолия-3.

го “наводить мосты” между различными классами органических соединений, является поиск молекул способных катализировать процесс по уже известным механизмам и образовывать схожие по энергии и структуре основные, ключевые интермедиаты. Например, механизм электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода, в присутствии 9-фенил-N-метилакридиний йодида, по своей сути аналогичен классическому гомолитическому механизму восстановления протона в присутствии электрокатализаторов на основе переходных металлов [17]. Он включает одноэлектронное восстановление катализатора с последующим его протонированием и бимолекулярной реакцией между двумя протонированными частицами, сопровождающейся элиминированием водорода (рис. 1) [17, 18].

Основываясь на вышеописанной стратегии поиска катализаторов, мы предложили, что под все требования подходит – широко известное производное бензимидазола – 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий-3 иодид (схема 1).

В представленной статье впервые приводятся данные по электрохимическим свойствам и электрокаталитической активности в реакции образования молекулярного водорода, представителя нового класса в семействе безметалльных органических катализаторов на основе замещенной соли бензимидазола — иодида 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолия-3 (соединение I) (схема 1).

Представленные результаты открывают большое поле для поиска и исследования электрокаталитической активности и у других классов гете-

роциклических соединений, что позволит разрабатывать эффективные каталитические системы нового поколения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **I** получено по известным методам, температура плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными. [23]

Электрохимические измерения. Электрохимические свойства были изучены методом циклической вольтамперометрии в специальной трехэлектродной ячейке (ЦВА) с помощью цифрового потенциостата-гальваностата CorrTest CS300 (Китай), подключенного к персональному компьютеру. Объем раствора составлял 10 мл, в качестве растворителя использовали ацетонитрил и 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ как фоновый электролит. В качестве рабочего электрода использовали стеклоглеродный электрод (СУ) ($S = 0.07065 \text{ см}^2$), который тщательно очищали и полировали после каждого измерения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, электрода сравнения — стандартный Ag/AgCl-электрод. Внутренним стандартом использовался ферроцен: $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.31 \text{ В}$ (Ag/AgCl в ацетонитриле). Растворы деаэрировали аргоном перед каждым измерением.

При проведении потенциостатического электролиза использовали раствор, содержащий 1 мМ исследуемой соли, 150 мМ хлорной кислоты и 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$. Электролиз проводили в течение часа при потенциале $E = -1.4 \text{ В}$ (Fc^+/Fc). Рабочим электродом был графитовый стержень с площадью поверхности $S = 0.125 \text{ см}^2$. Присутствие молекулярного водорода в газовой смеси подтверждено газохроматографическим анализом.

Газохроматографический анализ. Качественный и количественный анализ газовой смеси проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М. Была использована колонка из нержавеющей стали длиной 30 м с внутренним диаметром 250 мкм при 120°C для детектора и при 80°C для печи. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 40 мл/мин. Время удерживания газообразного водорода 2.48 мин.

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводились методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [24] и стандартного базисного набора 6-31G [25] из пакета прикладных программ Firefly [26]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного

континуума РСМ, 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 [Groanvsky A.A., Firefly version 8.0, <http://classic.chem.msu.ru/gran/firefly/index.html>]. 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.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно на вольтамперограмме, в катодной области отмечается образование необратимой одноэлектронной волны при потенциале $E = -1.4 \text{ В}$, соответствующей редокс-переходу катион-радикал (рис. 2). В анодной области электрохимическая активность не наблюдается.

Для изучения каталитической активности 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий-3 иодида, в качестве источника H^+ были использованы кислоты с различными значениями рК: хлорная ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{ HClO}_4 = 2.1$, метансульфоновая ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{ CH}_3\text{SO}_3\text{H} = 8.7$, трифторуксусная ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{ CF}_3\text{COOH} = 10.6$ [27].

Добавление кислот в раствор, содержащий соединение **I**, приводит к существенному изменению цва-картины, причем электрокаталитическое поведение соединения **I** в присутствии всех кислот имеет схожий вид: во всех случаях наблюдается цва-картина типичная для протекания электрокаталитического процесса по гомогенному механизму (рис. 2) [28, 29]. Во всех случаях ток прямого процесса возрастает, причем, при низких значениях концентраций кислот до пяти эквивалентов, происходит анодный сдвиг потенциала каталитического процесса, тогда как при добавлении более 5 эквивалентов кислот, приводит к сдвигу значений потенциала в катодную область [30]. Кроме того, на всех цва-кривых отсутствует характеристичное для протекания каталитического процесса (в котором лимитированной стадией выступает диффузия субстрата к поверхности электрода) плато даже при высоких скоростях развертки потенциала равной, что указывает на протекание быстрого электрокаталитического процесса.

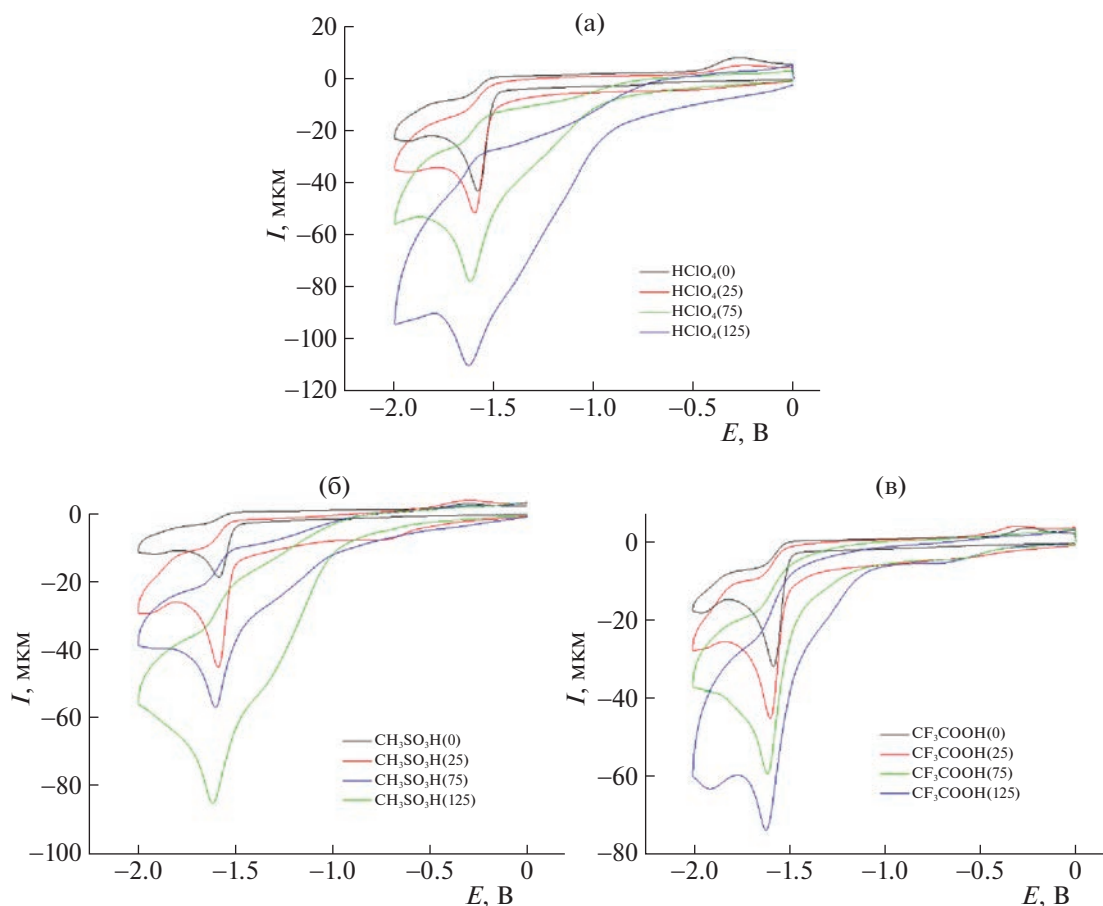


Рис. 2. Вольтамперограммы исследуемого соединения в присутствии хлорной (а), метансульфоновой (б) и трифторуксусной (в) кислот (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{aq}}$).

Как видно из рис. 2, значения токов при добавлении одинаковых количеств кислот отличаются, наиболее эффективно (максимальный рост тока) каталитический процесс протекает при использовании хлорной, затем метансульфоновой и затем трифторуксусной кислот. Для доказательства образования молекулярного водорода был проведен одночасовой препаративный электролиз ацетонитрильного раствора катализатора ($C = 10^{-6}$ моль) при потенциалах полуволн ($E_{\text{electrol}}(\text{HClO}_4) = -0.89$ В, $E_{\text{electrol}}(\text{MsOH}) = -0.89$ В, $E_{\text{electrol}}(\text{CF}_3\text{COOH}) = -0.89$ В) в зависимости от используемой кислоты, при концентрациях кислот (100 мМ) с последующим газохроматографическим детектированием. Показано, что во всех случаях обнаруживается молекулярный водород, только в случае HClO_4 фарадеевский выход составил 83%, в случае MsOH – 81%, а в случае CF_3COOH 78%. Количество электричества в час составило 19.1 С, 16.8 С и 15.3 С, что составляет 8.05×10^{-5} моль H_2 ; 6.40×10^{-5} моль H_2 и 4.55×10^{-5} моль H_2 соответственно для HClO_4 ,

MsOH , CH_3COOH соответственно. Однако, проведение “холостых” электролизов при тех же значениях потенциалов в присутствии тех же концентраций кислот, но в отсутствии катализатора с газохроматографическим анализом газовой смеси показало, что количество электричества в час составило 7.1 С, 5.32 С и 3.88 С, для HClO_4 , MsOH , CF_3COOH соответственно. На основе полученных данных можно предположить, что детектированные значения по выходам молекулярного водорода являются суммой от электрокаталитического процесса и прямого процесса восстановления кислот при потенциалах электролиза. В этой связи, мы не можем достоверно определить значения TOF и TON для данных процессов, ввиду большого вклада от прямого процесса восстановления кислот, вследствие их высокого значения перенапряжения [19].

Одним из критериев эффективности электрокаталитического процесса, позволяющим в некоторых случаях оценить его эффективность внутри ряда, является подход, связанный с нахождением отношения $i_{\text{cat}}/i_{\text{p}}$ [11]. Используя полученные

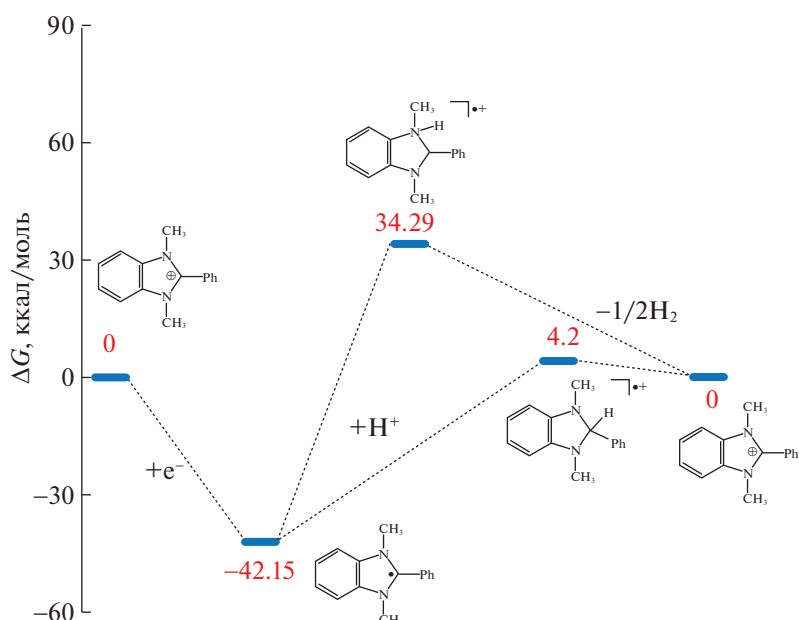


Рис. 3. Энергетический профиль реакции выделения водорода, в присутствии катализатора соединения I. Изменения свободной энергии указаны в ккал/моль.

данные, возможно рассчитать константу скорости реакции (k_{obs}) по следующей формуле:

$$\frac{i_{\text{cat}}}{i_p} = \frac{2}{0.4463} \sqrt{\frac{RTk_{\text{obs}}}{Fv}}, \quad (1)$$

где v — скорость развертки потенциала, n — число электронов, участвующих в реакции (в случае реакции образования водорода $n = 2$), R — универсальная газовая постоянная, T — температура, F — постоянная Фарадея.

Однако, как видно из рис. 2, мы не можем точно рассчитать данное отношение, в связи с завышенными значениями i_p , по причине описанной выше. Для этого при концентрациях кислоты в системе менее, чем 10 эквивалентов (относительно катализатора), каталитический ток растет пропорционально концентрации кислоты.

В последующих работах нами будут подобраны источники протонов обладающих низкими значениями перенапряжения и изучены их эффективность в реакции образования молекулярного водорода.

Несмотря на невозможность точно определить термодинамические параметры процесса, механизм протекающего процесса хорошо укладывается в рамки классического гомогенного пути образования молекулярного водорода. С целью подтверждения механизма реакции и нахождения энергетических характеристик электрокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты с метода DFT в базисе B3LYP/6-31+G; колебательные частоты подтвер-

дили, что все структуры являются энергетически минимумами. На рис. 3 показана энергетическая диаграмма электрокаталитического механизма образования молекулярного водорода в присутствии соединения I.

Как следует из данных, представленных на рис. 3, первый шаг электрокаталитического процесса — восстановление катиона до соответствующего радикала. Далее, интересно отметить, что процесс протонирования может протекать и по атому углерода, месту с наибольшей электронной плотностью с образованием катион-радикала, либо по атому азота (обладающему максимальной основностью) с образованием N-замещенного катион-радикала. Как видно из рис. 3, протонирование образовавшегося радикала из соединения I, по атому азота с образованием катион-радикального продукта имеет близкое значение к энергии, которая затрачивается при протонировании по атому азота акридинильного радикала, данный шаг протекает с затратой энергии равной 85.42 ккал/моль. Важно отметить образование изомерного катион-радикала соединения I, в котором протонирование радикала протекает по атому углерода, почти в два раза энергетически более выгодный путь по сравнению с протонированием радикала по атому азота, который, как было отмечено выше, обладает значительно более высокими основными свойствами. Столь неожиданный результат, вероятно, можно объяснить тем, что реакция протонирования радикала протекает с термодинамическим контролем и, как следствие этого, данная стадия не должна сильно

зависеть от pK источника H^+ . Данный факт подтверждается полученными экспериментальными данными, где изменение pK на 8.5 единицы, при переходе от хлорной к трифторуксусной кислоте, приводит к уменьшению эффективности каталитического процесса, по данным препаративного электролиза, лишь на 5%. Далее, как следует из рис. 3, образовавшийся катион-радикал, вступает в реакцию бимолекулярного восстановительного элиминирования водорода и генерированием исходного катиона — соединения I. Таким образом, на основе полученных экспериментальных и расчетных данных можно однозначно заключить, что каталитический процесс протекает по гомолитическому механизму, а протонирование радикала протекает по атому углерода и данная реакция является скоростью-лимитирующей стадией. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с данными, полученными для $PhAcCH_3^+$, где показано, что скорость каталитического процесса лимитируется стадией протонирования радикала.

Таким образом, в статье описан новый представитель семейства безметаллических катализаторов на основе бензимидазола, который можно считать многообещающим вариантом электрокатализатора для получения водорода. Показано, что протонирование радикала генерированного из соединения I протекает по атому углерода с энергией, которая почти в два раза ниже, чем энергия скорости-лимитирующей стадии, по сравнению с катализаторами на основе акридина. Можно предположить, что путем рационального дизайна молекулярного остова исходного соединения I, можно варьировать его редокс-свойства, что должно привести к уменьшению значений перенапряжения каталитического процесса и, как следствие этого, к увеличению скорости процесса образования молекулярного водорода.

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. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. P. 972. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
2. Chisholm G., Zhao T., Cronin L. // Elsevier. 2022. P. 559. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824510-1.00015-5>
3. Armaroli N., Balzani V. // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 21.
4. Hosseini S.R., Ghasemi S., Ghasemi S.A. // Chemistry-Select. 2019. V. 4. № 23. P. 6854–6861. <https://doi.org/10.1002/slct.201901419>
5. Belhadj H., Messaoudi Y., Khelladi M.R. et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 46. P. 20129. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.151>
6. Gao X., Deng H., Dai Q. et al. // Catalysts. 2021. V. 12. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/catal12010002>
7. Das M., Khan Z.B., Biswas A. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 45. P. 18253. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03074>
8. Zhao Y., Zhang J., Zhang W. et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35550. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.085>
9. Sun H., Xu X., Song Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 16. P. 2009779. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009779>
10. Mairanovskii S.G. // Russian Chemical Reviews 1991. V. 60. P. 1085. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n10ABEH001131>
11. 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>
12. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Moiseeva D.N. et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 22. P. 9312. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.131>
13. 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>
14. 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>
15. Dolganov A.V., Muryumina 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>
16. 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>
17. 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>
18. 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>
19. 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>
20. Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostyukov 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>
21. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tarasova O.V. et al. // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 8. P. 807. <https://doi.org/10.1134/S1023193519080056>
22. Ganz O.Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 954. <https://doi.org/10.1134/S0036024422050120>

23. *Zhu X.-Q., Zhang M.-T., Yu A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 13. № 8. P. 2501.
<https://doi.org/10.1021/ja075523m>
24. *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>
25. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // The J. of Chem. Physics 1971. V. 54. № 2. P. 724.
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
26. *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>
27. *Felton G.A.N., Glass R.S., Lichtenberger D.L. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 23. P. 9181.
<https://doi.org/10.1021/ic060984e>
28. *Savéant J.-M.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 8. P. 7608.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02007>
29. *Savéant J.-M.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2348.
<https://doi.org/10.1021/cr068079z>
30. *Saveant J.-M.* // ChemElectroChem. 2016. V. 3. № 12. P. 1967.
<https://doi.org/10.1002/celec.201600430>