

УДК 539.27:539.194

**СТРУКТУРА АДДУКТОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА И ДИФЕНИЛФОРМАМИДИНА
С ГАЛОИДОВОДОРОДАМИ В РАСТВОРЕ**

© 2012 С.Ф. Бурейко*, С.Ю. Кучеров

*Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета**Статья поступила 18 марта 2011 г.*

По данным ИК спектров поглощения и квантово-химических расчетов определено строение аддуктов, образующихся в растворе при взаимодействии бифункциональных азосоединений диметилпиразола (ДМП) и дифенилформамидина (ДФФА) с галоидоводородами HF, HCl и HBr. Показано, что при взаимодействии с донорами протона HCl либо HBr имеет место переход протона по водородной связи к основному атому N азосоединения с образованием ионной пары $\text{NH}^+ \dots \text{Hal}^-$; для структуры ДМП—HF убедительных доказательств перехода протона и образования анион-катионной пары не обнаружено и преобладающей структурой являются комплексы с молекулярной водородной связью $\text{N} \dots \text{HF}$. Рассчитаны геометрические параметры образующихся структур. При увеличении концентрации азотного основания в растворе экспериментально доказано образование тримеров, содержащих две молекулы азосоединения и одну молекулу NHal , и определена их структура.

Ключевые слова: структура молекулярных и ионных комплексов, водородная связь, переход протона, растворы, ИК спектроскопия, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение бифункциональных азотсодержащих оснований, характеризующихся наличием в молекуле основного атома азота, обладающего сильными протоноакцепторными свойствами при образовании комплексов с водородной связью (Н-связью) и одновременно протонодонорных групп NH, представляет существенный интерес как с точки зрения фундаментальных проблем образования ассоциатов с Н-связями, так и для ряда актуальных прикладных вопросов, так как подобные соединения имеют практическое значение, являясь структурными блоками во многих веществах, используемых в биохимических и фармацевтических процессах (см., например, [1—3]). Наличие в молекуле нескольких различных активных центров позволяет исследовать разнообразные типы молекулярных и ионных структур с водородными мостиками и специфику их спектральных характеристик в ИК спектрах поглощения.

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны аддукты взаимодействия диметилпиразола (ДМП) и дифенилформамидина (ДФФА) с галоидоводородами HF, HCl и HBr в растворе. Вследствие бифункциональности подобных азосоединений основное внимание в предшествующих работах обращалось на образование ими циклических замкнутых комплексов с двумя (или более) Н-связями [4—9]. В исследованиях взаимодействия избранных молекул с карбоновыми кислотами HCOOH , CH_3COOH и CH_2ClCOOH было доказано образование циклических водородно-связанных комплексов с Н-связями $\text{OH} \dots \text{N}$ и $\text{C}=\text{O} \dots \text{HN}$, тогда как при образовании в растворе комплексов с более сильными кислотами (CHCl_2COOH , CCl_3COOH

* E-mail: boureiko@paloma.spbu.ru

и CF_3COOH) показана возможность перехода протона в комплексе с образованием водородно-связанных ионных пар [4, 6, 8, 10].

Межмолекулярные взаимодействия с образованием открытых комплексов молекулярного и ионного типа с одной Н-связью, где в качестве доноров протона выступают галоидоводороды, рассматривались существенно реже. С использованием методов ИК, ЯМР и масс-спектрологии в [11] в растворе было изучено строение комплексов $L_n\text{ZnX}_2$, где L — производные пиразола, а X — атомы Br или Cl, и показано наличие ассоциатов типа димера, тримера и тетрамера. В [4] по ИК спектрам поглощения было исследовано образование твердых аддуктов 1:1 ДМП+HCl и предположена их ионная структура. Ассоциаты, содержащие более чем две молекулы, были зарегистрированы также в [12], где с помощью спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов установлено существование комплексов производных пиразола с HCl состава 1:1 и 2:1. В работе [13] с помощью рентгенографических данных и расчетов *ab initio* авторами было показано, что комплексы соли 3-метил-5-фенилпиразола с HCl и HBr имеют структуру, состоящую из двух молекул пиразола и двух молекул галоидоводорода, причем при замене хлора на бром расстояние между галогенами в молекуле увеличивается. Квантово-химические расчеты методом DFT с учетом ангармоничности колебаний [10] для соли ДМП—HBr свидетельствуют в пользу образования водородно-связанных ионных пар с переходом протона от галоидоводорода к основному атому азота.

В настоящей работе выполнен анализ ИК спектроскопических характеристик растворов солей ДМП и ДФФА с галоидоводородами HBr, HCl, HF и проведены квантово-химические расчеты спектроскопических и геометрических характеристик образующихся структур. Основной целью исследования было определение структуры аддуктов и характера связи (молекулярные комплексы либо связанные Н-связью ионные пары) в них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Инфракрасные спектры растворов исследуемых систем регистрировали в области $4000\text{—}370\text{ см}^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Bruker IFS-28 с разрешением $1,0\text{ см}^{-1}$. Использовали как стандартные кюветы с длиной оптического пути от 0,125 до 0,55 мм и окнами из KBr или флюорита, так и сборные кюветы с окнами из флюорита с толщиной поглощающего слоя от 0,5 до 1 мм. Исследованные молекулярные системы изучали в растворах в CH_2Cl_2 , CHCl_3 либо CCl_4 . Спектр растворителя вычитали из зарегистрированного спектра раствора при помощи стандартных функций программного обеспечения OPUS 2.2 Фурье-спектрометра. Температурный контроль осуществляли при помощи термопары и вольтметра с погрешностью измерения $\pm 1^\circ$. Коммерческие ДМП и ДФФА (Aldrich Chemical Co., Ltd) использовали без дополнительной очистки; растворители подвергали очистке традиционными методами. Соли исследованных оснований были получены путем смешивания кислоты (HCl, HF или HBr) с основанием, с последующей откачкой образовавшейся воды с помощью растворения в метаноле с использованием водного насоса, а также дополнительной осушкой в эксикаторе.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием методов RHF, MP2 и функционала плотности DFT, реализованного в программах Gaussian-98 и Gaussian-03. В большинстве случаев использовали гибридный обменный функционал B3LYP/6-31G** [14, 15] с расширенным базисным набором гауссовых функций 6-31G, дополненным *d*-орбиталями на тяжелых атомах и *p*-орбиталями на атомах водорода и диффузными функциями. Для учета влияния растворителя использованы модели Онзагера и Томаси [16, 17]. Расчеты строения и колебательных спектров комплексов проводили как в гармоническом приближении, так и с учетом ангармонических эффектов, так как хорошо известно, что колебания функциональных групп молекул в системах с Н-связями характеризуются сильной ангармоничностью. В работе были использованы различные методы учета ангармоничности при расчете колебательных частот молекул и комплексов [10, 18, 19]; наиболее близкие к экспериментальным результатам дает метод, описанный в [18], представляющий собою одну из реализаций многомерного ангармонического расчета колебательных и электрооптических параметров в пространстве нормальных

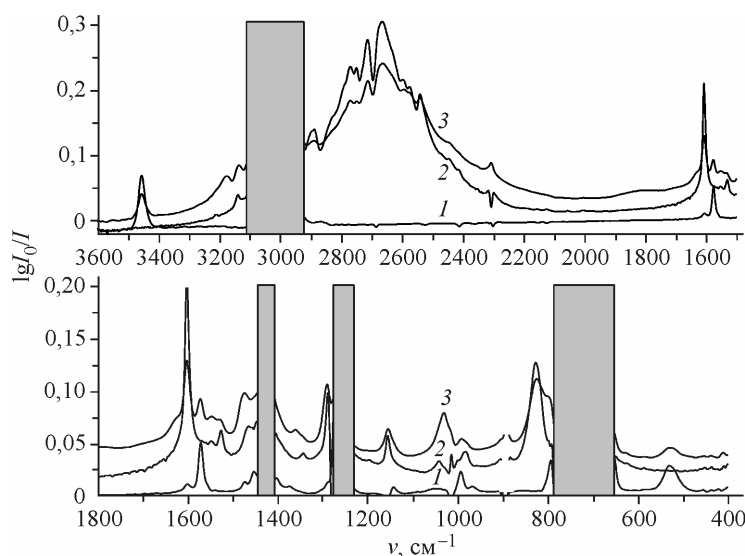


Рис. 1. ИК спектры поглощения растворов в CH_2Cl_2 0,01 М ДМП (1), 0,01 М соли ДМП—НВг (2), 0,01 М соли ДМП—НВг + 0,01 М ДМП (3). Здесь и в дальнейшем заштрихованы области полного поглощения растворителя

координат q_i . Для расчета колебательных частот с учетом взаимодействия колебаний, играющего существенную роль для изученных соединений [10, 20], были вычислены двумерные поверхности потенциальной энергии $V(q_i, q_j)$. Двумерное уравнение Шредингера было решено вариационным методом.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗУЧЕННЫХ СОЛЕЙ В РАСТВОРЕ

Характерный пример спектров системы ДМП—НВг в растворе CH_2Cl_2 представлен на рис. 1. Отсутствие в спектре полосы валентных колебаний мономера ДМП νNH в области 3460 см^{-1} (см. рис. 1, спектр 2) показывает, что в растворе все молекулы ДМП находятся в связанном состоянии. В свою очередь, присутствие в спектрах широкой интенсивной полосы $\nu_{\text{as}}\text{NH}^+$ катиона ДМП при 2700 см^{-1} свидетельствует о наличии в системе ионной структуры (ДМП· H^+ ... Br^-). Это заключение можно также подтвердить тем, что полоса валентного колебания νHBr лежит в области 2650 см^{-1} , при этом полоса νNH^+ смещена относительно нее в сторону высоких частот, что характерно для образования Н-связи с переходом протона; образование молекулярного комплекса не приводит обычно к такому смещению. В области деформационных колебаний (см. рис. 1, нижние спектры) проявляется ряд изменений в структуре полосы по сравнению со спектром мономера ДМП. Полоса деформационного колебания протона в группе NH сместилась в область высоких частот с 1575 до 1605 см^{-1} , появляются новые полосы $1554, 1528, 1470, 1290, 1156, 985, 828\text{ см}^{-1}$ и исчезает интенсивная полоса мономера 530 см^{-1} . При увеличении концентрации ДМП в области валентных колебаний изменяется полоса $\nu_{\text{as}}\text{NH}^+$ катиона диметилпиразола: ее интенсивность уменьшается, и она уширяется (см. рис. 1, спектр 3). Кроме того, появляется полоса мономера, что подтверждает избыточность концентрации ДМП. Изменение полосы 2700 см^{-1} , по нашему мнению, свидетельствует о появлении в исследуемой системе нового циклического ионного комплекса состава 2:1, состоящего из двух молекул ДМП и одной молекулы НВг. В области деформационных колебаний этому соответствует появление интенсивной полосы 1050 см^{-1} .

При взаимодействии ДФФА с HCl , как было показано в [10], при используемых концентрациях порядка 0,1 М ДФФА возможно равновесие мономера и димера ДФФА, поэтому достаточно сложно сказать определенно, структуры какого состава будут превалировать при взаимодействии с HCl . Наблюдаемые в спектральной области валентных колебаний νNH изменения свидетельствовали в пользу образования Н-связи с переходом протона в структуре ионного типа ДФФА— HCl . Весьма характерными являются также наблюдаемые изменения в низкочастотной области спектра. Самое значительное изменение (рис. 2) наблюдается на полосе 1705 см^{-1} (колебание группы $\text{NC}=\text{N}$), которая смещается в низкочастотную область до 1695 см^{-1} .

Резюмируя приведенные данные, можно заключить, что оба основания — ДФФА и ДМП — при взаимодействии с HCl и НВг образуют ионные структуры с переходом протона и формированием анион-катионной пары.

Менее однозначные результаты были получены при изучении взаимодействия ДМП с HF. Регистрировались ИК спектры растворов системы ДМП—HF состава 1:1 в хлористом метиле

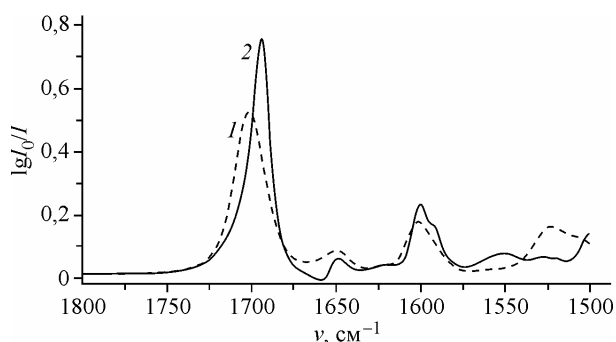


Рис. 2. ИК спектры растворов в CH_2Cl_2 0,005 М ДФФА (1) и 0,1 М хлорида ДФФА (2)

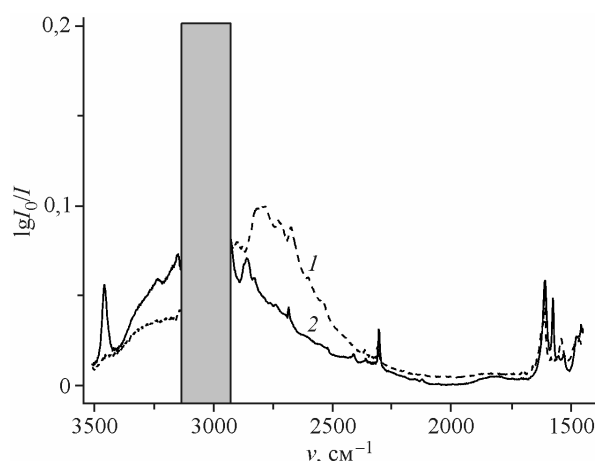


Рис. 3. ИК спектры растворов в CH_2Cl_2 0,01 М соли ДМП—HF (1), 0,01 М соли ДМП—HF + 0,01 М ДМП (2) (3)

при комнатной температуре; для поиска и анализа аддуктов сложного типа, содержащих более одной Н-связи, были получены спектры с избытком ДМП. В области 2750 см^{-1} (рис. 3) регистрируется широкая, интенсивная полоса, которую возможно рассматривать как принадлежащую валентному колебанию протона в связи $\nu_{\text{as}}\text{NH}^+$ катиона ДМП. Появляется полоса деформационного колебания при 1606 см^{-1} , соответствующая смещенной полосе 1576 см^{-1} ДМП. Одновременно при использованных концентрациях в спектре наблюдается поглощение в области 3300 см^{-1} , характерное для молекулярного комплекса. Таким образом, экспериментальные данные не позволяют в этом случае сделать однозначные выводы в пользу молекулярного или ионного строения системы. В спектре раствора с избытком ДМП появляется полоса колебаний ν_{NH} межмолекулярной Н-связи $\text{NH}\dots\text{N}$ (частота ν_{NH} димера ДМП расположена в той же области.) Это, по нашему мнению, может свидетельствовать об образовании и в этом случае комплекса более сложного состава 2:1, содержащего две молекулы ДМП и одну молекулу HF.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ СОЛЕЙ АЗО-СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОИДОВОДОРОДАМИ

Квантово-химический расчет строения продуктов взаимодействия изученных азотных оснований с HNaI позволил прийти к более однозначным выводам об их структуре. Так, при расчете системы ДМП—HF был получен только бимолекулярный комплекс с длиной связи $R(\text{HF}) = 0,96\text{ \AA}$, что позволяет сделать вывод об образовании в этом случае прочных комплексов молекулярного типа без перехода протона.

Геометрия данного комплекса представлена на рис. 4, 1, а в табл. 1 приведены основные структурные параметры системы. Получить ионную конфигурацию комплекса не удалось при использовании в расчете различных методов: RHF/6-31G**, B3LYP/6-31G** и MP2/6-31G. Результаты не меняются при выборе в качестве начальной конфигурации для оптимизации как ионной, так и молекулярной структуры комплекса. Таким образом, в случае системы ДМП—HF квантово-химические расчеты позволяют при анализе экспериментальных спектров отдать предпочтение не ионно-парной структуре, а комплексу с молекулярной Н-связью. Мы полагаем, что отрыву и переходу протона по Н-связи в системе ДМП—HF препятствует существенно более высокие значения [21] энергии диссоциации одного из наиболее сильных доноров прото-

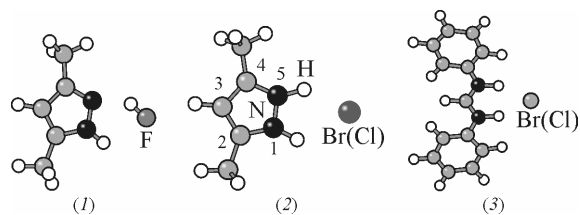


Рис. 4. Рассчитанная (B3LYP/6-31G**) геометрия структур ДМП—HF (1) и ДМП—HBr (2)

Геометрические параметры структур ДМП—HF и ДМП—HBr (B3LYP/6-31G**)

Параметр, Å, град.	ДМП—HF	ДМП—HBr	Параметр, Å, град.	ДМП—HF	ДМП—HBr
$R(\text{HX})$	0,96	2,03	$R(\text{NH})$	1,01	1,03
$R(\text{N}\dots\text{HX})$	1,71	1,09	$R(\text{NH}\dots\text{X})$	2,2	2,36
$R(\text{N}\dots\text{XH})$	2,55	3,93	$R(\text{HN}\dots\text{X})$	2,73	3,04
$\angle\text{N}\dots\text{HX}$	144	140	$\angle\text{NH}\dots\text{X}$	111	120

на HF ($D_{298} = 135,3$ ккал) в сравнении с HCl и HBr (103,1 и 87,6 ккал соответственно). При переходе от изолированной системы к раствору под влиянием окружающей среды возможно образование определенного количества связанных Н-связью ионных пар, что может проявляться в спектрах системы. Но в нашем случае учет влияния растворителя на уровне B3LYP/6-31G** с использованием модели Томаси не приводит к образованию комплекса ионного типа.

При расчете структуры ДМП—HBr удалось достичь большего согласия теоретических результатов с экспериментом. Расчет комплекса ДМП—HBr был выполнен несколькими выше указанными методами в базисе 6-31G**. Для данной системы показана возможность существования комплекса как молекулярной, так и ионной структуры. При этом минимум, соответствующий ионной структуре (см. рис. 4, 2), имеет существенно большую глубину, т.е. протон переходит к ДМП и образуется катион диметилпиразолия. Так, использование метода RHF/6-31G** при расчете оптимизированной геометрии дает два минимума — для молекулярной и ионной структур — с разницей энергии $\Delta E = 17,6$ кДж/моль, причем энергетически более выгодной является структура ионной пары ДМП·Н⁺... Br. Подобный же результат дал расчет методом MP2, при этом разность глубин минимумов составляет 6 кДж/моль. Расчет методом B3LYP/6-31G** (даже без учета влияния полярности растворителя) дает на поверхности потенциальной энергии только один минимум, соответствующий ионной конфигурации. Таким образом, результаты расчета методом B3LYP наиболее соответствуют экспериментальным данным: комплекс ДМП—HBr имеет ионную структуру с переходом протона. Такая структура не имеет оси симметрии C_2 из-за несимметричного расположения групп CH₃. Энергия системы с симметричным положением метильных групп оказывается выше, чем в случае антисимметричного положения этих групп. Поэтому в качестве равновесной геометрии комплекса нами была выбрана геометрия с несимметричным положением групп CH₃. Основные параметры структуры ДМП—HBr представлены в табл. 1.

Введение ангармонических поправок в квантово-химические расчеты подтвердило сделанные выводы о структуре ионных пар с переходом протона. Выполненный для системы ДМП—HBr расчет дал следующие частоты симметричного валентного колебания протона в Н-связи NH⁺... Br (экспериментальное значение 3050 см⁻¹): 3197 см⁻¹ (расчет в гармоническом приближении), 3015 см⁻¹ (ангармонический расчет). Видно, что последняя величина заметно лучше соответствует спектроскопическим данным.

При спектроскопическом исследовании нами были обнаружены свидетельства образования кластера 2:1, содержащего две молекулы ДМП и одну HBr. Для проверки возможности устойчивой структуры подобного типа был проведен квантово-химический расчет методами B3LYP/6-31G** и MP2/6-31G. Выполненные вычисления показали, что образующийся аддукт содержит гомосопряженный катион ДМП с протоном, расположенным ближе к одному из атомов пиразола, что характерно для молекулярной связи N—H...N типа. При этом геометрическая структура кластера весьма сходна со строением тримерного самоассоциата ДМП [10, 20]. Это согласуется с тем, что частота 3130 см⁻¹ молекулярного ДМП, вовлеченного в подобный комплекс, значительно ниже частоты колебания ν_{NH} мономера ДМП и близка к частоте колебания Н-связи в тримере ДМП.

Квантово-химический расчет системы ДФФА—HCl подтвердил выводы, сделанные из ИК спектров, о ионной структуре водородно-связанного аддукта с переходом протона к атому азо-

Т а б л и ц а 2

Частоты взаимодействующих мод комплексов ДМП (см⁻¹)

Комплекс	Мода	Гармонический расчет	Ангармонический расчет	
			1D*	2D
ДМП·Н ⁺ ...Br ⁻	$\nu_{as}NH^+ \dots Br^-$	2517	2300	2100
	δNH	870	881	840
	2 δNH	1740	1748	1660

* Приведены данные результатов одномерного и двумерного расчета мод.

та ДФФА. Рассчитанные величины геометрических параметров Н-связи составляют в этом случае $R(NH)$ 1,062, $R(N \dots Cl)$ 2,99, $R(H \dots Cl)$ 2,00 Å, $\angle NH \dots Cl$ 153,9°. В экспериментальном ИК спектре поглощения для данной системы наблюдали широкую полосу поглощения в области от 3300 до 2400 см⁻¹. Расчет показал, что в этой области лежат две полосы (симметричного и антисимметричного) колебания групп νNH , в гармоническом приближении их частоты равны 2850 и 2680 см⁻¹. Из расчета следует, что антисимметричное колебание протонов $\nu_{as}NH$ имеет значительно меньшую интенсивность и оно образует правое крыло регистрируемой полосы.

Ранее было показано [10], что исследуемые комплексы характеризуются наличием сложных полос, обусловленных влиянием резонанса Ферми νNH с обертонами низкочастотных колебаний. Результаты расчета таких частот представлены в табл. 2 и иллюстрируют изменения валентных колебательных частот при учете влияния некоторых деформационных колебаний протона в комплексе. При рассмотрении ионной структуры ДМП—HBr наблюдается проявление взаимодействия между двумя сложными колебаниями. Одно из них – валентное колебание протонов Н-связи $NH^+ \dots Br^-$, другое — обертон деформационного колебания протонов в плоскости. В этом случае мы обнаруживаем только сильное влияние обертона на полосу валентного колебания. Частота валентного колебания $\nu_{as}NH^+ \dots Br^-$ при переходе от простого одномерного ангармонического расчета к расчету с учетом взаимодействия мод уменьшается на 217 и 417 см⁻¹ по сравнению с гармонической частотой. На обертоне деформационного колебания взаимодействие мод проявляется не так сильно, частота уменьшается всего на 88 см⁻¹ по сравнению с 220 см⁻¹ в случае комплекса ДМП—ТФУК [10].

ВЫВОДЫ

Полученные спектроскопические данные и результаты квантово-механических расчетов свидетельствуют, что при взаимодействии диметилпиразола и дифенилформамида с галоидоводородами HF, HCl и HBr в растворе образуются аддукты с Н-связью протона молекулы HNaI с основным атомом N азосоединения. Показано, что случае HCl либо HBr имеет место переход протона по водородному мостику с образованием ионной пары $NH^+ \dots NaI^-$; для структуры ДМП—HF убедительных доказательств перехода протона и образования анион-катионной пары не обнаружено, и в растворе преобладают комплексы с молекулярной Н-связью $N \dots HF$. Рассчитаны геометрические характеристики образующихся структур. При увеличении концентрации азотного основания в растворе экспериментально доказано образование тримеров, содержащих две молекулы азосоединения и одну молекулу HNaI, и определена их структура.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Министерства образования и науки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы на 2009—2010 г.", проект 2.1.1/640 (11.2.76.2009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Archer E.A., Gong H.H., Krische M.J. // *Tetrahedron*. – 2001. – **57**. – P. 1139.
2. Timmerman P., Prins L.J. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – **17**. – P. 3191.
3. Насибуллин Р.С., Ремизов А.Б. // *Хим.- фарм. журн.* – 1991. – № 12. – С. 15.
4. Castaneda J.P., Denisov G.S., Kucherov S.Yu. et al. // *J. Mol. Struct.* – 2003. – **660**. – P. 25.
5. Klein O., Aguilar-Parrilla F., Lopez J.M. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – **126**, N 37. – P. 11718.
6. Бурейко С.Ф., Голубев Н.С., Денисов Г.С. и др. // *Журн. общей химии*. – 2006. – **75**, N 11. – С. 1907.
Bureiko S.F., Golubev N.S., Denisov G.S. et al. // *Rus. J. General Chem.* – 2006. – **75**, N 11. – P. 1821.
7. Anulewicz R., Wawer I., Krygowski T.M. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1997. – **119**, N 27. – P. 12223.
8. Bureiko S.F., Golubev N.S., Kucherov S.Yu., Shurukhina A.V. // *J. Mol. Struct.* – 2007. – **844/845**. – P. 70.
9. Бурейко С.Ф., Колль А., Пиеславска М. // *Журн. структур. химии*. – 2002. – **43**, № 3. – С. 446.
Bureiko S.F., Koll A., Przeslawska M. // *J. Struct. Chem.* – 2002. – **43**, N 3. – P. 412.
10. Бурейко С.Ф., Кучеров С.Ю. // *Журн. структур. химии*. – 2009. – **50**, № 4. – С. 739.
Bureiko S.F., Kucherov S.Yu. // *J. Struct. Chem.* – 2009. – **50**, N 4. – P. 712.
11. Chenskaya T.B., Berghahn M. et al. // *J. Mol. Struct.* – 2004. – **700**. – P. 157.
12. Claramunt R.M., Lopez C., Garcia M.A. et al. // *New J. Chem.* – 2003. – **27**, N 4. – P. 734.
13. Foces-Foces C., Infantes L. // *J. Mol. Struct.* – 1997. – **415**. – P. 81.
14. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
15. Becke A.D. // *Phys. Rev. A.* – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098.
16. Onsager L. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1936. – **58**, N 8. – P. 1486.
17. Wong M.W., Frisch M.J., Wiberg K.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – **113**, N 13. – P. 4776.
18. Bulychev V.P., Grigoriev I.M., Gromova E.I., Tokhadze K.G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – **7**. – P. 2266.
19. Бурейко С.Ф., Кучеров С.Ю. // *Вестник СПбГУ, сер. 4.* – 2006. – № 2. – С. 10.
20. Бурейко С.Ф., Кучеров С.Ю. // *Оптика и спектр.* – 2010. – **109**, № 6. – С. 941.
Bureiko S.F., Kucherov S.Yu. // *Opt. Spectr.* – 2010. – **109**, N 6. – P. 1117.
21. Веденеев В.Н., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и родство к электрону.* – М.: Изд-во АН СССР, 1962.