ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2013. Том 54, № 3 *Май – июнь* *С. 440 – 446*

УДК 532.74:541.571.9

СТРОЕНИЕ ДИСОЛЬВАТОВ ПРОТОНА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ КИСЛОТНОМ ГИДРОЛИЗЕ ЭТИЛФОРМИАТА И МЕТИЛАЦЕТАТА

Е.Г. Тараканова, Г.В. Юхневич

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
E-mail: egtar@igic.ras.ru

Статья поступила 29 марта 2012 г. *С доработки — 24 сентября 2012 г.*

Методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(*d*,*p*)) рассчитаны оптимальные структуры смешанных и гомодисольватов протона с участием молекул воды, этилформиата, метилацетата и продуктов их гидролиза. Полученные данные о строении этих ионов и прочности их Н-связей проанализированы совместно с результатами аналогичного расчета, выполненного ранее для метилформиата. Показано, что при сольватации протона любыми двумя молекулами, присутствующими в растворе при гидролизе этилформиата, метилацетата и метилформиата, образуются устойчивые частицы $(X\cdots H\cdots X)^+$ или $(X\cdots H\cdots Y)^+$. Структурные и энергетические параметры их мостиков O···H···O подчиняются единым закономерностям и определяются, главным образом, разностью сродства к протону молекул X и Y. Результаты расчета сопоставлены с данными ряда экспериментальных исследований кислотного гидролиза сложных эфиров.

Ключевые слова: водородная связь, сродство к протону, дисольват протона, квантово-химический расчет, этилформиат, метилацетат, метилформиат.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач гомогенного кислотного катализа является прогнозирование влияния высоких концентраций субстрата на кинетику каталитических процессов в растворах кислот. Традиционно изучение механизмов химических реакций в таких растворах проводят в "идеальных" условиях, когда концентрация субстрата на 2—3 порядка ниже равновесных концентраций частиц системы кислота — растворитель. Это позволяет пренебречь влиянием субстрата, а также продуктов реакции на равновесный состав и термодинамические характеристики раствора [1—10]. Однако исходить из установленного таким образом механизма реакции при анализе данных, полученных при больших концентрациях субстрата, строго говоря, некорректно. Поэтому на практике наиболее подходящие условия проведения промышленных химических процессов находят путем эмпирического подбора стехиометрического состава системы, дополнительных компонентов растворителя, температуры и других параметров.

Для обеспечения в перспективе возможности целенаправленного создания кислотной среды с оптимальным для проведения конкретной реакции стехиометрическим составом необходимо изучить молекулярный состав, структуру и ионизирующую способность ионов и комплексов с сильными Н-связями, образующихся в растворе при высоком содержании субстрата. Эти комплексы часто выступают в качестве ионизирующих или ингибирующих частиц, поэтому их большие концентрации могут привести к изменению каталитической активности раствора и кинетики реакции.

© Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В., 2013

Такой подход применительно к реакциям кислотного гидролиза сложных эфиров предполагает изучение строения и свойств смешанных и гомодисольватов протона, в состав которых входят молекулы воды, эфира и продуктов его гидролиза. Для получения обоснованных выводов о структуре таких дисольватов и, в частности, о параметрах их водородных мостиков, их нужно исследовать как экспериментальными, так и расчетными методами [11]. Цикл таких исследований был начат в работе [12] с анализа влияния высоких концентраций метилформиата на кинетику его гидролиза и равновесный ионно-молекулярный состав каталитической системы.

Цель настоящей работы заключалась в изучении методом квантовой химии дисольватов протона, которые в принципе могут образоваться в водных растворах кислот при гидролизе этилформиата и метилацетата. Полученные данные об устойчивости этих ионов, строении и прочности связей их водородных мостиков предполагалось проанализировать вместе с результатами аналогичного расчета, выполненного для метилформиата [12], и сопоставить с известными из эксперимента сведениями об относительной стабильности таких дисольватов протона.

Следует отметить, что нам известна лишь одна расчетно-теоретическая работа, авторы которой сделали попытку изучить реальную реакцию гидролиза сложных эфиров (а не переупрощенный модельный объект) [13]. В ней методом молекулярной динамики моделировалась реакция гидролиза эфира дихлоруксусной кислоты в нейтральной водной среде. Работ, подобных настоящему исследованию, ранее не проводилось, поэтому структурные и энергетические параметры большинства рассмотренных в нем систем нельзя было сравнить с аналогичными данными других авторов. Изучению положительно заряженных дисольватов протона методами квантовой химии в литературе уделено относительно немного внимания (см., например, [14—17]). Исключение составляет ион $H_5O_2^+$, различные свойства которого активно анализируются (см., например, [18—25]). В работах, наиболее близких по объектам исследования к настоящей работе ([16, 17, 19, 20, 23—27]), изучены строение, энергетические, а порой и спектральные характеристики дисольватов протона (иногда в сравнении с более крупными протонированными комплексами), содержащих молекулы H_2O, CH_3OH и C_2H_5OH.

МЕТОД РАСЧЕТА

Оптимальные структуры и полные энергии (E) рассмотренных в настоящей работе молекул и дисольватов протона $(X\cdots H\cdots X)^+$, $(X\cdots H\cdots Y)^+$ рассчитывали по программе GAUSSIAN-98 [28] с использованием теории функционала плотности с трехпараметрическим функционалом B3LYP в базисе 6-31++G(d,p). Анализ найденных в результате расчета стационарных точек на поверхности потенциальной энергии исследованных систем показал, что каждая из них соответствует минимуму энергии (собственные значения матрицы Гессе во всех этих точках являются положительными).

Сродство к протону (PA) каждой молекулы определяли как разность значений полных энергий ее протонированной (E_{XH^+}) и нейтральной (E_X) форм. В качестве величины, в первом приближении характеризующей прочность более короткой связи X···H (в гетеромостике X — всегда молекула с бóльшим PA), выбрали энергию образования дисольвата протона из нейтральной формы молекулы X (E_X) и протонированной формы молекулы Y (E_{YH^+}). Аналогичным образом оценивали прочность связи H···Y ($\Delta E_{H\cdots Y} = E - E_Y - E_{XH^+}$).

Следует отметить, что примененный способ расчета значений PA (включающий выбор метода расчета и набора базисных функций) позволяет получать их с погрешностью 1—4 % (см. работу [29]). Это дает основание полагать, что и точность оценки параметров $\Delta E_{X\cdots H}$ и $\Delta E_{H\cdots Y}$, также представляющих собой разности полных энергий различных молекулярных систем, достаточно высока для того, чтобы характеризовать относительную прочность соответствующих водородных связей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет был выполнен для большинства частиц (4 молекулы и 14 дисольватов протона), которые могут присутствовать в водных растворах кислот в процессе гидролиза этилформиата и метилацетата. Исключение составили молекулы и ионы, рассчитанные ранее в работе [12], посвященной гидролизу метилформиата.

Для обеспечения возможности анализа и обобщения сведений о строении и свойствах дисольватов протона, образующихся при гидролизе трех сложных алифатических эфиров, наряду с результатами настоящего исследования в таблицах и на рисунках представлены также данные работы [12]. Значения полной энергии и сродства к протону молекул, входящих в состав дисольватов протона, приведены в табл. 1, а наиболее важные для проводимого рассмотрения энергетические и структурные характеристики самих дисольватов — в табл. 2. Прежде чем перейти к анализу этих данных, отметим два обстоятельства. 1. В тех случаях, когда полученные в расчете параметры мостиков O···H···O можно было сравнить с аналогичными данными других авторов (см., например, [16, 17, 23]), наблюдалось хорошее согласие. 2. Протонированная форма молекулы уксусной кислоты (содержащие такую форму системы в табл. 2 отмечены звездочкой) имеет две одинаковые и направленные в одну сторону связи OH. Эта особенность строения приводит к тому, что при взаимодействии протонированной молекулы CH_3COOH со второй молекулой дисольвата образуются два эквивалентных (см. табл. 2, № 5 и 16) или неэквивалентных (№ 20) водородных мостика с углами ~150±5°. В остальных изученных ионах $(X\cdots H\cdots X)^+$ и $(X\cdots H\cdots Y)^+$ присутствует один — практически линейный (с углом 175—180°) фрагмент O···H···O.

Из данных табл. 2 видно, что все рассматриваемые параметры смешанных дисольватов протона с близкими к линейным мостиками заметно варьируются. При этом с возрастанием ΔPA от 2,4 до 30,5 ккал/моль длины водородных связей в разных дисольватах протона различаются меньше (r_{OH} на 10 и r_{HO} на 16 %), чем их прочности ($\Delta E_{X\cdots H}$ на 61 и $\Delta E_{H\cdots Y}$ на 57 %). Судя по результатам расчета, даже в разных гомодисольватах протона (при $\Delta PA = 0$ ккал/моль и $r_{OH} \cong r_{HO}$) прочности связей O···H могут отличаться в 1,2 раза (см. табл. 2, № 17—24).

Анализ строения частиц, образующихся в растворе при гидролизе этилформиата и метилацетата, начнем с рассмотрения соотношений между длинами связей их водородных мостиков. На рис. 1 точки, отвечающие исследуемым дисольватам протона, сопоставлены с предложенной в работе [30] теоретической зависимостью, описывающей данные нейтронографических измерений параметров более 450 фрагментов O···H···O с углами 170—180°. Видно, что соотношения между расстояниями r_{OH} и r_{HO} не только в близких к линейным водородных мостиках, но и в нелинейных фрагментах O···H···O ионов (№ 5, 16 и 20) хорошо (с погрешностью <0,05 Å) совпадают с экспериментом. (На этом и других рисунках у каждой точки, отвечающей нелинейному мостику, поставлен номер содержащего его иона.)

Степень асимметрии водородных мостиков в рассматриваемых дисольватах протона можно оценить, исходя из определения "квазисимметричная водородная связь", введенного для фрагментов O···H···O в работе [31]. Мостик было предложено считать квазисимметричным, если при смещении центрального протона на 0,05—0,10 Å он удлиняется всего на ~0,01—

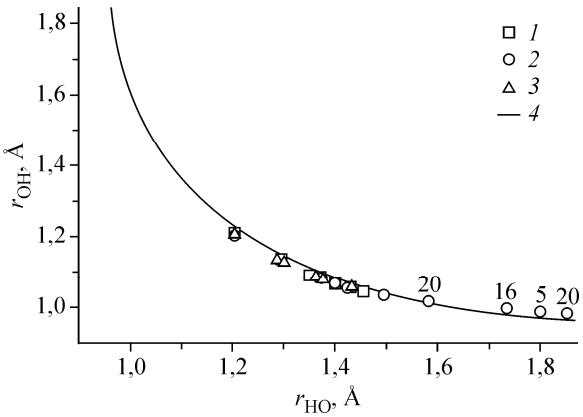

Рис. 1. Зависимость между длинами связей в мостиках O···H···O: данные расчета дисольватов протона, могущих присутствовать при гидролизе этилформиата (*1*), метилацетата (*2*), метилформиата (*3*) [12]; кривая из работы [30], описывающая результаты нейтронографических измерений более чем 450 мостиков O···H···O (*4*)

Таблица 1

Значения полной энергии нейтральной (E_X, ат. ед.) *и протонированной* (E_{XH+}, ат. ед.) *форм, а также сродства к протону* (*PA*, ккал/моль) *молекул, входящих в состав дисольватов протона*

Молекула	$-E_X$	$-E_{XH+}$	*PA*	Молекула	$-E_X$	$-E_{XH+}$	*PA*
$HCOOCH_3$*	229,08080	229,38926	193,5	CH_3COOH	229,10596	229,40911	190,1
CH_3COOCH_3	268,41009	268,73362	202,9	C_2H_5OH	155,05820	155,36658	193,4
$HCOOC_2H_5$*	268,40349	268,71806	197,3	CH_3OH*	115,73500	116,03430	187,7
HCOOH	189,77562	190,06801	183,4	H_2O*	76,43414	76,70896	172,4

* Результаты работы [12].

Таблица 2

Значения полной энергии (*E*, ат. ед.) *дисольватов протона* $(X\cdots H\cdots X)^+$ *и* $(X\cdots H\cdots Y)^+$, *разности сродства к протону* ($\Delta PA = PA_X - PA_Y$, ккал/моль) *образующих их молекул, длины* (r_{OH}, r_{HO}, Å) *и прочности* ($\Delta E_{X\cdots H}$, $\Delta E_{H\cdots Y}$, ккал/моль) *водородных связей*

№	Дисольват протона	$-E$	ΔPA	r_{OH}	r_{HO}	$\Delta E_{X\cdots H}$	$\Delta E_{H\cdots Y}$
1	$(CH_3COOCH_3\cdots H\cdots H_2O)^+$	345,20554	30,5	1,033	1,496	54,2	23,7
2	$(HCOOC_2H_5\cdots H\cdots H_2O)^+$	345,19297	24,9	1,047	1,453	50,5	25,6
3	$(HCOOCH_3\cdots H\cdots H_2O)^+$ *	305,86589	21,1	1,054	1,433	47,7	30,4
4	$(C_2H_5OH\cdots H\cdots H_2O)^+$	231,84367	21,0	1,056	1,426	47,6	26,6
5	$(CH_3COOH\cdots H\cdots H_2O)^+$ **	305,88980	17,7	0,995	1,801	47,0	29,2
6	$(CH_3OH\cdots H\cdots H_2O)^+$ *	192,51632	15,3	1,073	1,379	45,4	30,0
7	$(CH_3COOCH_3\cdots H\cdots CH_3OH)^+$	384,51019	15,2	1,069	1,398	41,3	26,1
8	$(HCOOC_2H_5\cdots H\cdots HCOOH)^+$	458,53471	13,9	1,068	1,399	39,6	25,7
9	$(CH_3COOCH_3\cdots H\cdots CH_3COOH)^+$	497,87983	12,8	1,054	1,423	38,0	25,2
10	$(HCOOH\cdots H\cdots H_2O)^+$ *	266,54955	11,0	1,084	1,368	40,7	29,7
11	$(HCOOCH_3\cdots H\cdots HCOOH)^+$ *	419,20799	10,1	1,082	1,369	37,1	30,8
12	$(C_2H_5OH\cdots H\cdots HCOOH)^+$	345,18569	10,0	1,091	1,353	37,3	37,3
13	$(HCOOCH_3\cdots H\cdots CH_3OH)^+$ *	345,17308	5,8	1,124	1,298	36,4	34,4
14	$(CH_3OH\cdots H\cdots HCOOH)^+$ *	305,85818	4,3	1,132	1,286	34,6	30,3
15	$(HCOOC_2H_5\cdots H\cdots C_2H_5OH)^+$	423,82374	3,9	1,130	1,293	33,7	29,8
16	$(CH_3COOH\cdots H\cdots CH_3OH)^+$ **	345,19531	2,4	1,002	1,736	34,5	32,1
17	$(H_2O\cdots H\cdots H_2O)^+$ *	153,20167	0	1,198	1,200	36,7	36,7
18	$(HCOOCH_3\cdots H\cdots HCOOCH_3)^+$ *	458,51998	0	1,202	1,202	35,1	35,1
19	$(CH_3OH\cdots H\cdots CH_3OH)^+$ *	231,82426	0	1,194	1,205	34,5	34,5
20	$(CH_3COOH\cdots H\cdots CH_3COOH)^+$ **	458,56919	0	1,019, 0,989	1,582, 1,853	33,9	—
21	$(C_2H_5OH\cdots H\cdots C_2H_5OH)^+$	310,47512	0	1,203	1,204	31,6	31,6
22	$(HCOOC_2H_5\cdots H\cdots HCOOC_2H_5)^+$	537,17161	0	1,202	1,202	31,4	31,4
23	$(HCOOH\cdots H\cdots HCOOH)^+$ *	379,89316	0	1,202	1,203	31,1	31,1
24	$(CH_3COOCH_3\cdots H\cdots CH_3COOCH_3)^+$	537,19259	0	1,202	1,202	30,7	30,7

* Результаты работы [12].
** Не содержат квазисимметричную связь.

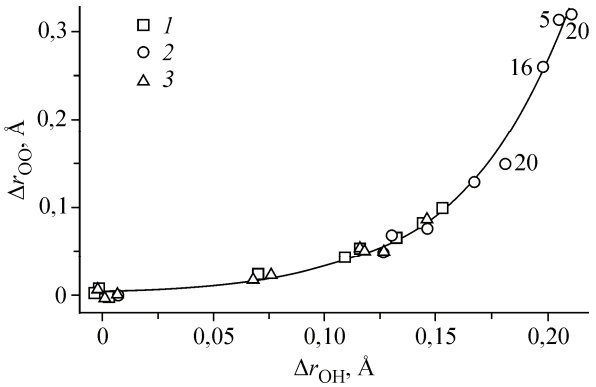

Рис. 2. Зависимость увеличения длины водородного мостика по сравнению с симметричным фрагментом O···H···O ($\Delta r_{OO} = r_{OO} - 2r_{OH}^{сим}$) от укорочения одной из связей мостика ($\Delta r_{OH} = r_{OH}^{сим} - r_{OH}$): данные расчета дисольватов протона, могущих присутствовать при гидролизе этилформиата (*1*), метилацетата (*2*), метилформиата (*3*) [12]

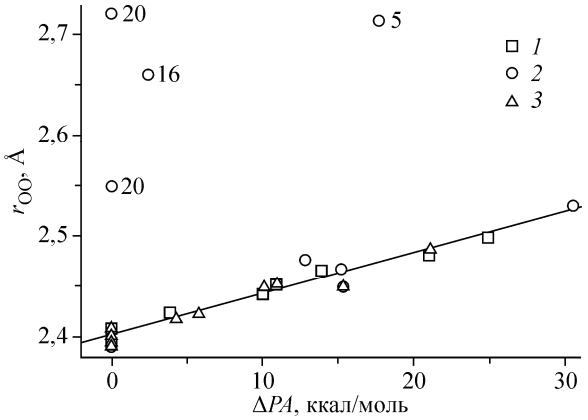

Рис. 3. Зависимость длины мостика O···H···O от разности сродства к протону образующих его молекул: данные расчета дисольватов протона, могущих присутствовать при гидролизе этилформиата (*1*), метилацетата (*2*), метилформиата (*3*) [12]

0,03 Å, т.е. практически не изменяет своих свойств. Для выработки данного количественного критерия оптимальной — и по сути, и по наглядности — была признана зависимость $\Delta r_{OO} = r_{OO} - 2r_{OH}^{сим}$ от $\Delta r_{OH} = r_{OH}^{сим} - r_{OH}$ ($r_{OH}^{сим}$ = 1,2 Å — расстояние O···H в симметричном мостике). Поэтому именно в координатах Δr_{OO} и Δr_{OH} приведены результаты на рис. 2.

Из них следует, что только три смешанных дисольвата протона (см. табл. 2, № 13—15) содержат квазисимметричную связь, однако тенденция, заключающаяся в относительно небольшом удлинении мостика при гораздо бóльшем смещении протона из центра, прослеживается во всех близких к линейным фрагментах O···H···O. Интересно также отметить, что параметры всех рассматриваемых мостиков с погрешностью, не превышающей 0,025 Å, описываются единой экспоненциальной зависимостью (см. рис. 2, кривая).

Из представленных на рис. 3 и 4 данных видно, что межатомные расстояния в близких к линейным фрагментах O···H···O, в отличие от аналогичных параметров изогнутых водородных мостиков, хорошо коррелируют с разностью сродства к протону молекул X и Y. При этом с увеличением ΔPA длина мостика возрастает линейно (см. рис. 3), а смещение протона из центра — нелинейно (соответствующая зависимость может быть описана обратной экспонентой первого порядка (см. рис. 4)).

Из результатов расчета следует, что значения $\Delta E_{X\cdots H}$ и $\Delta E_{H\cdots Y}$, характеризующие прочности связей мостика, коррелируют с величиной ΔPA, причем в первом приближении обе зависимости можно считать линейными (рис. 5). Эта корреляция более четко проявляется в случае короткой связи (прямая *4*): $\Delta E_{X\cdots H}$ изменяется практически в 2 раза быстрее и характеризуется меньшим разбросом точек, чем $\Delta E_{H\cdots Y}$ (прямая *5*).

Таким образом, на основании полученных данных (см. табл. 2, рис. 1—5) можно заключить, что:

— дисольваты протона, содержащие любые две молекулы, присутствующие в растворе при гидролизе этилформиата, метилацетата и метилформиата, являются устойчивыми;

— структурные и энергетические параметры их водородных мостиков подчиняются единым зависимостям и определяются главным образом разностью сродства к протону образующих мостик молекул;

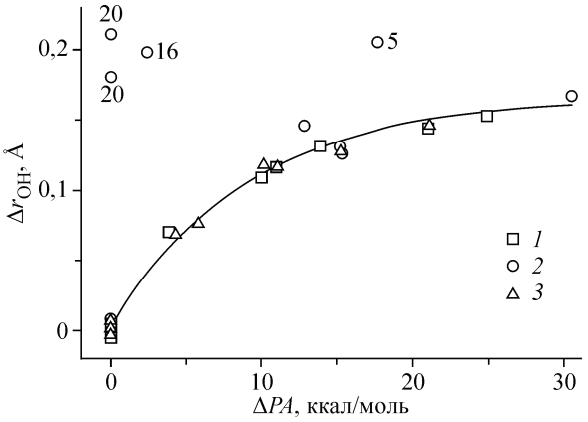

Рис. 4. Зависимость смещения протона относительно его положения в симметричном мостике O···H···O ($\Delta r_{OH} = r_{OH}^{сим} - r_{OH}$) от разности сродства к протону образующих его молекул: данные расчета дисольватов протона, могущих присутствовать при гидролизе этилформиата (*1*), метилацетата (*2*), метилформиата (*3*) [12]

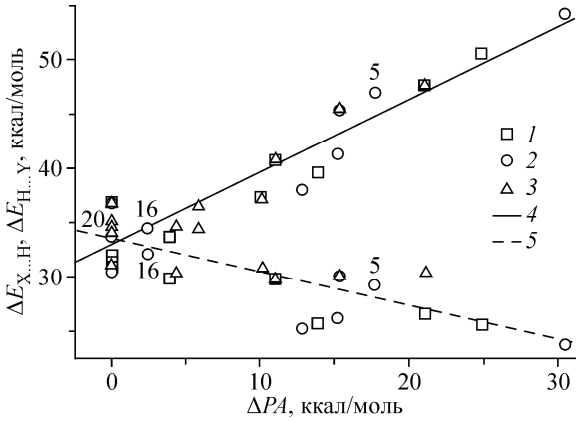

Рис. 5. Зависимость прочностей связей мостика O···H···O от разности сродства к протону образующих его молекул: данные расчета дисольватов протона, могущих присутствовать при гидролизе этилформиата (*1*), метилацетата (*2*), метилформиата (*3*) [12]; прямые, построенные с использованием метода наименьших квадратов для короткой ($\Delta E_{X\cdots H}$) (*4*) и длинной ($\Delta E_{H\cdots Y}$) (*5*) связей мостика

— центральная часть дисольвата протона может представлять собой не только практически линейный фрагмент O···H···O, но и два сильно изогнутых водородных мостика, появление которых обусловлено наличием у протонированной формы одной из входящих в дисольват протона молекул двух одинаковых и направленных в одну сторону связей OH;

— если известно значение параметра, откладываемого на рис. 2—5 по оси абсцисс, то представленные на них зависимости можно использовать для примерной оценки длины мостика (см. рис. 3), положения в нем протона (см. рис. 2 и 4) и грубой оценки относительной прочности связей мостика (см. рис. 5) в других дисольватах протона.

Результаты настоящего расчета подтверждают данные ряда экспериментальных исследований кислотного гидролиза сложных эфиров. Так, согласно механизму этой реакции в водных растворах сильных кислот, нереакционноспособный комплекс процесса состоит из молекулы эфира, протона и молекулы воды [6—9]. Такие частицы образуются путем замещения одной из молекул воды в ионе $H_5O_2^+$ [18] молекулой сложного эфира [11], следовательно, они должны обладать большой устойчивостью. Действительно, расчет показал, что суммарные прочности связей в дисольватах протона $(CH_3COOCH_3\cdots H\cdots H_2O)^+$ ($\Delta E_{X\cdots H} = 54{,}2$ и $\Delta E_{H\cdots Y} = 23{,}7$ ккал/моль), $(HCOOC_2H_5\cdots H\cdots H_2O)^+$ ($\Delta E_{X\cdots H} = 50{,}5$ и $\Delta E_{H\cdots Y} = 25{,}6$ ккал/моль) и $(HCOOCH_3\cdots H\cdots H_2O)^+$ ($\Delta E_{X\cdots H} = 47{,}7$ и $\Delta E_{H\cdots Y} = 30{,}4$ ккал/моль) превосходят прочность связей в ионе $(H_2O\cdots H\cdots H_2O)^+$ ($\Delta E_{X\cdots H} = 36{,}7$ и $\Delta E_{H\cdots Y} = 36{,}7$ ккал/моль).

На основании данных ИК спектроскопии было высказано предположение об образовании смешанных дисольватов протона с участием молекул воды и метилового спирта в широком диапазоне концентраций компонентов системы HCl—CH_3OH—H_2O [32]. Так, даже при девятикратном избытке воды по отношению к CH_3OH и HCl около 10 % протонов входят в состав смешанных дисольватов. (Такие условия реализуются в реакции гидролиза метилформиата с высокими концентрациями субстрата по мере накопления продуктов реакции [12].) Из приведенных данных следует, что ион $(CH_3OH\cdots H\cdots H_2O)^+$ должен быть более устойчивым, чем гомодисольваты протона $(CH_3OH\cdots H\cdots CH_3OH)^+$ и $(H_2O\cdots H\cdots H_2O)^+$. Это полностью согласуется с результатами расчета: $(CH_3OH\cdots H\cdots H_2O)^+$ ($\Delta E_{X\cdots H} = 45{,}4$ и $\Delta E_{H\cdots Y} = 30{,}0$ ккал/моль), $(CH_3OH\cdots H\cdots CH_3OH)^+$ ($\Delta E_{X\cdots H} = 34{,}5$ и $\Delta E_{H\cdots Y} = 34{,}5$ ккал/моль).

Проведенное сопоставление полученных результатов с данными работ [6—9, 32] позволяет также предположить, что устойчивость дисольвата протона коррелирует с прочностью короткой связи его водородного мостика. Для проверки этого предположения необходимо сопоставить результаты настоящего и аналогичных расчетов с существенно большим количеством экспериментальных данных.

Авторы выражают глубокую благодарность И.С. Кислиной и В.Д. Майорову за полезное обсуждение результатов данного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00235).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боресков Г.К.* Катализ. – Новосибирск: Наука, 1971.
2. *Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981.
3. *Медвецкая И.М., Винник М.И.* // Журн. физ. химии. – 1973. – **47**, № 6. – С. 1223.
4. *Винник М.И., Медвецкая И.М., Андреева Л.Р.* // Журн. физ. химии. – 1973. – **47**, № 5. – С. 1159.
5. *Винник М.И., Андреева Л.Р.* // Журн. орг. химии. – 1974. – **10**, № 10. – С. 2130.
6. *Винник М.И., Либрович Н.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – № 10. – С. 2211.
7. *Винник М.И., Либрович Н.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1976. – № 7. – С. 1480.
8. *Либрович Н.Б., Винник М.И.* // Журн. физ. химии. – 1976. – **50**, № 1. – С. 150.
9. *Либрович Н.Б., Винник М.И.* // Журн. физ. химии. – 1979. – **53**, № 12. – С. 2993.
10. *Жукова Е.М., Холкина Т.В., Севостьянов В.П.* // Химия и хим. технол. – 2008. – **51**, № 6. – С. 21.
11. *Либрович Н.Б., Тараканова Е.Г.* // Докл. АН СССР. – 2006. – **410**, № 3. – С. 357.
12. *Майоров В.Д., Кислина И.С., Волошенко Г.И., Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // Хим. физика. – 2012. – **31**, № 9. – С. 28.
13. *Lensik M.F., Mavri J., Berendsen H.J.C.* // J. Comput. Chem. – 1999. – **20**, N 8. – P. 886.
14. *Jaroszewski L., Lesyng B., Tanner J.J., McCammon A.* // Chem. Phys. Lett. – 1990. – **175**, N 4. – P. 282.
15. *Verdes D., Linnartz H., Maier J.P., Botschwina P., Rosmus P., Knowles P.J.* // J. Chem. Phys. – 1999. – **111**, N 18. – P. 8400.
16. *Wu C.-C., Jiang J.C., Boo D.W., Lin S.H., Lee Y.T., Chang H.-C.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **112**, N 1. – P. 176.
17. *Solca N., Dopfer O.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – **126**, N 31. – P. 9520.
18. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б.* // Успехи химии. – 1995. – **64**, № 10. – С. 963.
19. *Valeev E.F., Schaefer H.F.* // J. Chem. Phys. – 1998. – **108**, N 17. – P. 7197.
20. *Auer A.A., Helgaker T., Klopper W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – **2**. – P. 2235.
21. *Jiang J.-C., Wang Y.-S. Chang H.-C., Lin S.H., Lee Y. T., Niedner-Schatteburg G., Chang H.-C.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**, N 7. – P. 1398.
22. *Vener M.V., Kuhn O., Sauer J.* // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**, N 1. – P. 240.
23. *Fridgen T.D., McMahon T.B., MacAleese L., Lemaire J., Maitre P.* // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**, N 42. – P. 9008.
24. *Vener M.V., Radzanska X., Sauer J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – **11**. – P. 1702.
25. *Vener M.V., Kong S., Levina A.A., Shenderovich I.G.* // Acta Chimica Slovenica. – 2011. – **58**, N 3. – P. 402.
26. *Jiang J.C., Chaudhuri C., Lee Y.T., Chang H.-C.* // J. Phys. Chem. A. – 2002. – **106**, N 45. – P. 10937.
27. *Wu C.-C., Chaudhuri C., Jiang J.C., Lee Y.T., Chang H.-C.* // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**, N 15. – P. 2859.
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith M.A., Al-Laham A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* – GAUSSIAN 98 (Revision A.1) / Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
29. *Тараканова Е.Г., Цой О.Ю., Юхневич Г.В., Кислина И.С., Либрович Н.Б.* // Хим. физика. – 2008. – **27**, № 2. – С. 19.
30. *Юхневич Г.В.* // Кристаллография. – 2010. – **55**, № 3. – С. 412.
31. *Кислина И.С., Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Сысоева С.Г., Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // Хим. физика. – 2007. – **26**, № 2. – С. 25.
32. *Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б., Винник М.И.* // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 10. – С. 2261.