

УДК 541.6:547.53

**ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛЫ АКРИЛОИЛФТОРИДА
В ОСНОВНОМ (S_0) И ВОЗБУЖДЕННОМ (S_1) ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ**

Л.А. Королёва, В.И. Тюлин, В.К. Матвеев, Ю.А. Пентин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

E-mail: koroleva@phys.chem.msu.ru

Статья поступила 19 декабря 2013 г.

С доработки — 28 марта 2014 г.

Определены структурные параметры *транс*- и *цис*-изомеров молекулы акрилоилфторида в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях. Проведено разложение $F(\varphi)$ в ряд Фурье. Построены потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) акрилоилфторида в обоих электронных состояниях. Для этого использовали частоты переходов крутильного колебания обоих изомеров этой молекулы, полученные из анализа колебательной структуры высокого разрешения УФ спектра паров акрилоилфторида, с учетом геометрии и разности энергии (ΔH) изомеров. Параметры V_n ПФВВ этой молекулы в (S_0) состоянии, построенных на основе частот переходов крутильных колебаний из колебательной структуры высокого разрешения УФ спектра и ИК—Фурье спектра, совпали.

Ключевые слова: параметры потенциальной функции внутреннего вращения, *транс*- и *цис*-изомер, основное (S_0) и возбужденное (S_1) электронные состояния.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении длительного периода нами систематически изучается поворотная изомерия относительно одинарной связи $=C-C=$ в ряду α, β -ненасыщенных карбонильных соединений $R_4R_3C=CR_2-COR_1$, где $R_1 = H, F, Cl$; $R_2 = R_3 = R_4 = H, CH_3$ (**I**) и соединений бензойного ряда: C_6H_5-COR , где $R = H, F, Cl$ (**II**) [1–5]. Цель такого изучения — выявление закономерностей в изменении параметров V_n потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) вида

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum V_n (1 - \cos n\varphi), \quad (1)$$

где φ — угол поворота одной группы атомов ("волчка") относительно другой ("остова"), в каждом ряду соединений (**I** или **II**) в зависимости от заместителя R и его местоположения (R_1, R_2, R_3, R_4). По найденным изменениям ΔV_n в каждом ряду соединений можно определить параметры V_n экспериментально не исследованных соединений ряда **I** или **II**. Тогда для этого соединения становится возможным по V_n оценить гармонические частоты ω_e , коэффициент ангармоничности x_e и значения частот переходов крутильного колебания обоих изомеров молекулы [1, 2]. Выполнение такой задачи становится возможным при получении информации о ПФВВ большого количества соединений, экспериментальные спектры которых получены и проанализированы.

Настоящая работа посвящена изучению структурных параметров и построению ПФВВ молекулы акрилоилфторида $CH_2=CH-COF$ ($R_1 = F, R_2 = R_3 = R_4 = H$) — соединения ряда **I**. Поворотная изомерия этой молекулы, как и других в рядах **I** и **II**, рассматривается в рамках одно-

мерной жесткой модели. Эта модель реализуется, когда частота крутильного колебания намного меньше других фундаментальных частот по величине и отделяется от самой низкой частоты по симметрии. В работе [6] показано, что это условие выполняется для исследуемой молекулы акрилоилфторида в газовой фазе.

Из микроволнового спектра акрилоилфторида в газе установлено, что из-за малых значений дефектов инерции ($\Delta = I_c - I_a - I_b$) для обоих изомеров молекула существует как равновесная смесь двух плоских изомерных форм: *s-транс* и *s-цис* [7]. Более устойчивым по данным микроволнового спектра является *s-транс*-изомер: $\Delta H = 90 \pm 100$ кал/моль. В работе [8] авторы пытались определить разность энергии изомеров акрилоилфторида в газовой фазе по температурной зависимости интегральных интенсивностей двух пар полос ИК спектра, относящихся к разным изомерам ($975 \text{ см}^{-1}/981 \text{ см}^{-1}$) и ($708 \text{ см}^{-1}/609 \text{ см}^{-1}$). Однако они получили сильно отличающиеся значения разности энергии для каждой пары полос. Авторы работы [6] определили разность энергии изомеров акрилоилфторида в жидком ксеноне по температурной зависимости интегральных интенсивностей двух пар полос ($1115 \text{ см}^{-1}/1218 \text{ см}^{-1}$) и ($626 \text{ см}^{-1}/602 \text{ см}^{-1}$). Поскольку $-\ln K = (\Delta H/RT) - \Delta S/R$, авторы этой работы на графике в координатах $-\ln K$ от $1/T$ (где K — отношение интенсивностей полос двух изомеров) по наклону прямой определили $\Delta H = 323 \pm 43$ кал/моль, или $113 \pm 15 \text{ см}^{-1}$. Авторы считают, что так как дипольные моменты и объемы (процентное содержание) обоих конформеров в акрилоилфториде приблизительно одинаковы [7], значение разности энергии ΔH в растворе ксенона будет близко к значению ΔH этой молекулы в газовой фазе [6]. Это значение ΔH в дальнейшем мы будем использовать для построения ПФВВ в (S_0) состоянии.

Потенциальные функции внутреннего вращения вида (1) для молекулы акрилоилфторида можно восстановить по экспериментальным значениям частот переходов крутильных колебаний ее изомеров. Эти данные могут быть получены различными методами: из ИК—Фурье спектров в основном электронном состоянии, из анализа колебательной структуры высокого разрешения УФ спектра исследуемой молекулы в газовой фазе как в основном (S_0), так и в возбужденном (S_1) электронных состояниях, из спектров, полученных методом CDRS в сверхзвуковой струе по времени затухания лазерного излучения. Однако последний метод позволяет определять только частоты переходов крутильного колебания более устойчивого изомера (менее устойчивый вымораживается). При построении ПФВВ для любой из молекул ряда I или II необходимы данные по коэффициентам разложения $F(\varphi)$ в ряд Фурье. Поэтому для исследуемой в настоящей работе молекулы акрилоилфторида важно надежное определение структурных параметров изомерных форм этой молекулы в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами был снят УФ спектр паров акрилоилфторида с разрешенной колебательной структурой, состоящей из 92 полос поглощения. Каждая из полос поглощения соответствует определенному переходу с уровня энергии основного (S_0) электронного состояния с колебательным квантовым числом ν'' на уровень энергии возбужденного (S_1) электронного состояния с колебательным квантовым числом ν' . Условия эксперимента и предложенное отнесение всех полос поглощения приведены в работе [5]. Разработанная нами программа поиска секвенций и прогрессий по частотам крутильного колебания NONIUS позволяет построить множество таблиц Деландра для каждого изомера акрилоилфторида, которые ранее не строились [1—3]. По программе ν_{00} из таблиц Деландра для соответствующего изомера были получены частоты переходов крутильного колебания как для *s-транс*-, так и для *s-цис*-изомеров в обоих электронных состояниях до высоких значений колебательного квантового числа ν [5]. Многократность повторения значений частот одинаковых переходов $0 \rightarrow \nu$ для каждого изомера в разных таблицах Деландра соответствующего изомера обеспечивает надежность их определения. Средние значения частот переходов $0 \rightarrow \nu$ в (S_0) состоянии как для *s-транс*-, так и для *s-цис*-изомеров, полу-

Т а б л и ц а 1

Средние значения частот переходов крутильного колебания транс- и цис-изомеров акрилоилфторида в газовой фазе в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях, полученные из разных таблиц Деландра при анализе колебательной структуры УФ спектра (в см^{-1})

0— ν переход	(S_0) [5]		(S_1) [5]	
	транс	цис	транс	цис
0—1	116,5±0,5	101,1±0,2	170,4±0,4	139,7±0,1
0—2	231,3±0,7*	201,2±0,2	339,4±0,4	277,5±0,1
0—3	344,5±0,7	300,3±0,1	507,1±0,3	413,1±0,1
0—4	456,1±0,4	398,1±0,1	673,6±0,7	546,7±0,3
0—5	565,9±0,3	494,6±0,1	838,3±0,7	
0—6	674,1±0,2		1001,6±0,7	
0—7	780,4±0,2			
0—8	884,9±0,2			

* Указываются наибольшие отклонения от среднего значения.

Т а б л и ц а 2

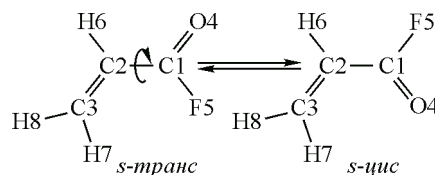
Структурные параметры (длины связей в Å, углы в град.) и вращательные постоянные (в МГц) изомеров молекулы акрилоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии

Параметр	Микроволновой спектр [7]		MP2/6-311G* [6]		MP2/6-311++G** [6]		MP2/cc-pVTZ [данная работа]	
	транс	цис	транс	цис	транс	цис	транс	цис
$r(\text{C—C})$	1,49	1,48	1,474	1,479	1,473	1,477	1,470	1,474
$r(\text{C=C})$	1,35	1,35	1,339	1,339	1,341	1,341	1,335	1,334
$r(\text{C=O})$	1,18	1,18	1,191	1,190	1,192	1,191	1,192	1,191
$r(\text{C—F})$	1,35	1,35	1,357	1,356	1,362	1,362	1,355	1,354
$r(\text{C—H}_6)$	1,085	1,085	1,083	1,085	1,084	1,085	1,079	1,079
$r(\text{C—H}_7)$	1,085	1,085	1,084	1,084	1,084	1,084	1,079	1,081
$r(\text{C—H}_8)$	1,085	1,085	1,084	1,083	1,084	1,084	1,080	1,079
$\angle\text{CCC}$	121,8	119,9	123,4	119,8	123,60	120,00	123,29	119,80
$\angle\text{CCO}$	127,0	128,2	126,7	128,4	127,00	129,00	126,90	128,61
$\angle\text{CCF}$	111,3	110,1	112,5	110,5	112,50	110,30	112,50	110,53
$\angle\text{H}_6\text{CC}$	120,0	120,0	121,2	120,2	121,40	120,50	120,60	122,50
$\angle\text{H}_7\text{CC}$	121,5	121,5	120,7	121,2	120,40	121,00	120,63	120,06
$\angle\text{H}_8\text{CC}$	120,8	122,7	122,1	122,6	122,10	122,50	121,02	121,17
A	10564,9	10910,97	10526	10853	10504	10813	10578,5	10827,1
B	4451,05	4205,71	4444	4209	4430	4193	4464,4	4230,4
C	3131,53	3036,25	3125	3033	3116	3021	3139,5	3045,4

ченые из анализа колебательной структуры УФ спектра [5], совпали со значениями аналогичных переходов этих изомеров ИК—Фурье спектра [6, 5]. В табл. 1 приведены частоты пере-

s-*транс* и *s*-*цис*-изомеры акрилоилфторида

ходов крутильного колебания изомеров изучаемой молекулы, полученные используемым нами методом и необходимые в дальнейшем для построения ПФВВ.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для построения ПФВВ акрилоилфторида необходимы не только значения частот переходов крутильного колебания до высоких значений колебательного квантового числа ν для *транс*- и *цис*-изомеров, разности энергии этих изомеров, но и их геометрия. При изучении микроволнового спектра из вращательных переходов исследуемой молекулы были получены значения вращательных постоянных A , B , C (табл. 2) и моментов инерции $I_a = 47,840$, $I_b = 113,411$, $I_c = 161,3834$ а.е.м. Å^2 для *транс*-изомера и $I_a = 46,182$, $I_b = 120,65$, $I_c = 166,448$ а.е.м. Å^2 для *цис*-изомера [7]. Поскольку в работе [7] не используются изотопозамещенные молекулы акрилоилфторида, авторы предупреждают, что для каждого изомера нельзя предложить единственно верную геометрию при трех экспериментальных величинах для каждого изомера A , B , C или I_a , I_b , I_c из-за большого количества переменных длин связей и углов. Однако авторы для улучшения ситуации прибегают к диагностическому методу наименьших квадратов [11]. Параметры винильной группы и длины связи C—C авторы [7] берут из работы [12] для акролеина, а параметры группы OCF такие же, как в работе [13] для ацетилфторида (см. табл. 2).

Нумерация атомов в изомерах акрилоилфторида приводится на рисунке.

В табл. 2 приведены только номера атомов H, так как остальные обозначения понятны без нумерации. В работе [6] был проведен квантово-механический расчет геометрии изомеров акрилоилфторида методами RHF/6-31++G**, MP2/6-31G*, MP2/6-311G**, MP2/6-311++G**. Авторы этой работы остановились на геометрии изомеров, полученных методом MP2/6-311++G**, считая, что экспериментальные длины связей могут различаться на 0,002 Å, а углы на 0,2°. Нами был проведен квантово-механический расчет геометрии изомеров этой молекулы методом MP2 в базисе cc-pVTZ, пользуясь пакетом программ Gaussian 09 [14]. Как видно из табл. 2, расчетные значения вращательных постоянных A , B , C в этом методе и базисе ближе к аналогичным экспериментальным величинам микроволнового спектра, поэтому в выборе геометрии изомеров акрилоилфторида мы остановились на методе MP2 в базисе cc-pVTZ. Из табл. 2 видно, что для *цис*-изомера в расчетных методах длина связи C—C больше указанной в микроволновом спектре. Во всех расчетных методах RHF/6-31++G**, MP2/6-31G*, MP2/6-311G**, MP2/6-311++G**, MP2/cc-pVTZ для *цис*-изомера величина $\angle CCC$ меньше на 3,5—3,6°, $\angle CCF$ приблизительно на 2° по сравнению с *транс*-изомером. Однако величина $\angle CCO$ для *цис*-изомера по отношению к величине этого угла *транс*-изомера больше приблизительно на 2°. Такая же тенденция в изменении углов CCC, CCO, CCF наблюдается и для микроволнового спектра.

Геометрические параметры акрилоилфторида в возбужденном электронном состоянии оценены по аналогии с определенными изменениями по отношению к молекуле акролеина [15, 16]. В работе [16] показано, что для *транс*-акролеина по сравнению с основным состоянием этого изомера в возбужденном электронном состоянии больше всего меняется длина связи C=O и величина угла CCC. Меньше изменяются длина связи C=C и величина угла CCO. Это проявляется в экспериментальном спектре в уменьшении частоты валентного колебания группы C=O для *транс*-акролеина с 1800 до 1200 см^{-1} и уменьшении частоты валентного колебания группы C=C с 1600 до 1400 см^{-1} [16]. Указанные в работах [14, 15] изменения геометрических параметров были учтены для молекулы акрилоилфторида (табл. 3).

При построении потенциальных функций внутреннего вращения $V(\varphi)$ для каждого электронного состояния по программе TORSIO [17] учитывали релаксацию геометрической структуры. Для этого сначала кривые

$$F(\varphi) = F_0 + \sum F_k \cos k\varphi \quad (2)$$

Т а б л и ц а 3

Структурные параметры (длины связей в Å, углы в град.)
изомеров молекулы акрилоилфторида
в возбужденном (S_1) электронном состоянии

Длина связи	<i>транс</i>	<i>цис</i>	Величина угла	<i>транс</i>	<i>цис</i>
$r(\text{C—C})$	1,460	1,464	CCC	126,90	123,20
$r(\text{C=C})$	1,340	1,340	CCO	127,80	129,20
$r(\text{C=O})$	1,302	1,302	CCF	111,00	110,00
$r(\text{C—F})$	1,360	1,362	H ₆ CC	120,60	122,00
$r(\text{C—H}_6)$	1,079	1,079	H ₇ CC	120,60	120,60
$r(\text{C—H}_7)$	1,079	1,079	H ₈ CC	121,00	121,00
$r(\text{C—H}_8)$	1,079	1,079			

были рассчитаны в приближении жесткого волчка с фиксированными геометрическими параметрами *транс*- и *цис*-изомеров: $F_{\text{транс}}(\varphi)$ и $F_{\text{цис}}(\varphi)$. На втором этапе учитывались результаты квантово-механических расчетов методом MP2 в базисе *сс*-pVTZ в промежуточных точках φ . Смешанная кривая $F(\varphi)$ разлагается в ряд Фурье (2) (табл. 4).

Для получения параметров V_n ПФВВ акрилоилфторида в основном (S_0) электронном состоянии по программе TORSIO нами использовались частоты переходов крутильных колебаний обеих изомерных форм (см. столбцы 2 и 3 табл. 1), разность энергии конформеров $\Delta H'' = 113 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ [6] и коэффициенты разложения $F(\varphi)$ в ряд Фурье с учетом релаксации в этом электронном состоянии (см. второй столбец табл. 4).

Для получения параметров V_n ПФВВ в возбужденном (S_1) электронном состоянии по программе TORSIO использованы частоты переходов крутильных колебаний обеих изомерных форм (см. столбцы 4 и 5 табл. 1), разность энергии конформеров $\Delta H' = -40 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (поскольку $\delta\nu_{\text{оо}} = \Delta H'' - \Delta H'$) и коэффициенты разложения $F(\varphi)$ в ряд Фурье с учетом релаксации в возбужденном электронном состоянии (см. третий столбец табл. 4). В возбужденном (S_1) электронном состоянии более устойчивым является *цис*-изомер акрилоилфторида, как и для всех *цис*-изомеров соединений этого ряда [4].

Как видно из табл. 5, в (S_0) состоянии совпали в пределах ошибок параметры V_n потенциальных функций внутреннего вращения, построенных по экспериментальным частотам переходов крутильного колебания *s-транс*- и *s-цис*-изомеров акрилоилфторида, полученных из анализа колебательной структуры УФ спектра и из ИК—Фурье спектра. Совпали также в (S_0) состоя-

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты разложения $F(\varphi)$
в ряд Фурье

κ	$F_\kappa(S_0)$	$F_\kappa(S_1)$
1	0,0115	0,0136
2	0,1489	0,1641
3	0,0006	0,0030
4	0,0093	0,0104
5	0,0001	0,0001
6	0,0006	0,0001

Примечание. Значения F_0 для (S_0) и (S_1) электронных состояний равны соответственно 1,8372 и 1,8978.

Т а б л и ц а 5

Параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$ акрилоилфторида в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях (в см^{-1})

V_n	(S_0)		(S_1)
	[Данная работа]	[6]	[Данная работа]
V_1	50 ± 20	28 ± 1	-330 ± 50
V_2	1800 ± 40	1837 ± 13	2900 ± 100
V_3	100 ± 10	97 ± 2	300 ± 50
V_4	-70 ± 10	-76 ± 4	30 ± 10
ΔH^\ddagger	1900 ± 100	1990	3000 ± 200
ΔH	113 ± 15 [6]	113 ± 15	-40 ± 10

нии в этих методах величины барьеров ΔH^\ddagger внутреннего вращения для перехода из *транс*- в *цис*-изомер. Барьеры внутреннего вращения перехода из *транс*- в *цис*-изомер определены по программе GAUSS. Значение его в каждом из электронных состояний соответствует величине максимума $V(\varphi)$ при φ близком к 90° ($88,6^\circ$ для акрилоилфторида в (S_0) состоянии), когда первая производная равна нулю.

ВЫВОДЫ

Установлено, что для молекулы акрилоилфторида, как и для других молекул изучаемого ряда **I**, в (S_0) состоянии наблюдаются уменьшение $\angle CCC$, $\angle CCF$ и увеличение $\angle CCO$ при переходе от *транс*- к *цис*-изомеру. Длины связей C—C, C=O, C=C для обоих изомеров исследуемой молекулы в этом состоянии близки. В возбужденном (S_1) электронном состоянии по сравнению с основным (S_0) как для *транс*-, так и для *цис*-изомера акрилоилфторида сильно увеличивается длина связи C=O и несколько увеличивается $\angle CCC$. Это приводит к сильному ($\approx 600 \text{ см}^{-1}$) уменьшению значения частоты валентного колебания связи C=O этой молекулы в (S_1) состоянии. Такое изменение длины связи C=O и $\angle CCC$ и частоты валентного колебания связи C=O для обоих изомеров молекул в (S_1) состоянии характерно для всех соединений ряда **I**. Увеличение длины связи C=C для обоих изомеров акрилоилфторида в (S_1) состоянии происходит в меньшей степени, чем для связи C=O. Такая тенденция в изменении длины связи C=C в (S_1) состоянии характерна для всех соединений ряда **I**. Поэтому уменьшение значения частоты валентного колебания связи C=C всех молекул ряда **I** в (S_1) состоянии не такое значительное ($\approx 200 \text{ см}^{-1}$), как для частоты валентного колебания связи C=O.

Для молекулы акрилоилфторида, как и для других молекул изучаемого ряда, наибольшим и определяющим является параметр V_2 [3, 9, 10], отвечающий за плоское строение молекул как в основном (S_0) так и в возбужденном (S_1) электронных состояниях. Для исследуемой молекулы, как и для всего ряда **I**, параметр V_4 (ПФВВ) в (S_0) состоянии имеет отрицательный знак. В возбужденном электронном состоянии отрицательный знак имеет параметр V_3 [3, 9, 10]. Значение барьера ΔH^\ddagger внутреннего вращения в (S_1) состоянии в 1,5 раза больше, чем в (S_0) состоянии. Наиболее устойчивым для всех изучаемых соединений ряда **I** в основном (S_0) электронном состоянии является *транс*-изомер, то время как в возбужденном электронном состоянии более устойчивым оказался *цис*-изомер [3, 9, 10]. Для молекулы акрилоилфторида разность энергии небольшая как в основном (S_0), так и в возбужденном (S_1) электронном состояниях. Это указывает на близость концентраций изомеров исследуемой молекулы в обоих электронных состояниях и, как следствие, на богатую информацию о частотах переходов крутильного колебания до высоких значений колебательного числа ν для обеих изомерных форм в обоих электронных состояниях, полученных из анализа колебательной структуры УФ спектра [5].

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. С.В. Краснощекову за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**, № 4. – С. 704.
2. Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н., Зенкин А.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. – 1979. – **20**, № 6. – С. 1031.
3. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2000. – **41**, № 1. – С. 16.
4. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 6. – С. 1090.
5. Koroleva L.A., Tyulin V.I., Matveev V.K., Pentin Y.A. // Spectrochim. Acta. Part A. – 2014. – **122**. – P. 609. DOI: 10.1016/j.saa.2013.11.038
6. Durig J.R., Li Y., Jin Y. // Mol. Phys. – 1997. – **91**, N 3. – P. 421.
7. Keirns J.J., Curl R.F. Jr. // J. Chem. Phys. – 1968. – **48**, N 8. – P. 3773.
8. Durig J.R., Berry R.J., Groner P. // J. Chem. Phys. – 1987. – **87**, N 11. – P. 6303.

9. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Краснощеков С.В., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 1. – С. 40.
10. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Краснощеков С.В., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 6. – С. 1098.
11. Foster P.D., Hodgeson J.A., Curl R.F. Jr. // J. Chem. Phys. – 1966. – **45**. – P. 3760.
12. Cherniak E.A., Costain C.C. // J. Chem. Phys. – 1966. – **45**. – P. 104.
13. Pierce L., Krisher L.C. // J. Chem. Phys. – 1959. – **31**. – P. 875.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., and Fox D.J. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2009.
15. Тюлин В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. – 1999. – **73**, № 1. – С. 92.
16. Saha B., Ehara M., Nakatsuji H. // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**. – P. 014316.
17. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**. – С. 5851.