

УДК 544.122.4:547-305.2

**ПРОЯВЛЕНИЕ *gauche*-ЭФФЕКТА В КОНФОРМЕРАХ
ГИДРАЗИДА БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ****М.С. Фёдоров, Н.И. Гиричева***Ивановский государственный университет, Россия*

E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Статья поступила 20 февраля 2016 г.

Изучены конформационные свойства молекулы гидразида бензолсульфоновой кислоты и его *para*-нитро- и *para*-метилзамещенных, нашедших широкое применение в качестве порофоров и биологически активных веществ. Установлено, что молекула гидразида бензолсульфоновой кислоты имеет 6 конформеров с относительными энергиями 0//0, 0,34//0,98, 2,51//2,25, 2,54//2,56, 2,90//3,28, 6,64//6,43 ккал/моль (MP2//DFT(B3LYP) с базисным набором cc-pVTZ), причем каждому конформеру соответствует энантиомер. Конформеры отличаются друг от друга относительной ориентацией фрагментов группы —SO₂NHNH₂, энергиями граничных орбиталей, направлением и величиной дипольных моментов. Показано, что введение в *para*-положение нитро- или метильной группы практически не влияет на конформационные свойства сульфонилгидразидной группы. Рассмотрено изменение структуры гидразида бензолсульфоновой кислоты при переходе кристалл—газ, показано, что в кристалле стабилизирована конформация, по структуре близкая к одному из высокоэнергетических конформеров свободной молекулы. Выполнен NBO анализ распределения электронной плотности и показано, что наличие *gauche*-эффекта во всех конформерах исследуемых молекул может быть интерпретировано проявлением суммарного действия сильных аномерных эффектов между неподеленными парами атомов азота и разрыхляющими орбиталями связей S=O, N—H, C—S и N—S.

DOI: 10.15372/JSC20170203

Ключевые слова: ароматические сульфонилгидразиды, гидразид бензолсульфоновой кислоты, конформеры, NBO анализ, квантово-химические расчеты, *gauche*-эффект, аномерный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Существует целый класс порофоров — ароматические сульфонилгидразиды, широко применяемые в промышленности для вспенивания каучуков и резин, полиэфиров и других полимеров [1—5]. Родоначальником данного класса порофоров является гидразид бензолсульфоновой кислоты C₆H₅—SO₂—NH—NH₂ (ГБСК), который также используется в модифицированном различными заместителями виде для достижения оптимального эффекта в производстве отдельных видов резин и полимеров. В настоящее время продолжается активное использование ароматических сульфонилгидразидов в промышленности, а также поиск новых порофоров на основе ГБСК.

Однако наиболее перспективной областью применения ароматических сульфонилгидразидов является использование их в качестве ингибиторов различных ферментов (например, аминотрансферазы разветвленных аминокислот в цитозоли клетки человека [6], синтетазы L-аспа-

рагина [7], металло- β -лактамазы [8]). На сегодняшний день подобная активность исследована для целого ряда производных сульфонилгидразидов и их замещенных.

Для понимания и моделирования процессов с участием ароматических сульфонилгидразидов необходимы детальные сведения о структуре и, особенно, конформационных свойствах соответствующих молекул. Анализ литературных источников показал, что подобные теоретические исследования выполнены только для гидразидов метансульфоновой кислоты [9], в то время как для ароматических сульфонилгидразидов информация о структуре и конформационных свойствах свободных молекул отсутствует. Отметим, что в Кембриджской базе данных имеются сведения о структуре некоторых кристаллических сульфонилгидразидов [10—12].

В нашей предыдущей работе [13] сообщалось о масс-спектрометрическом исследовании гидразидов бензолсульфоновой кислоты. Характер масс-спектров и тенденция их изменения с ростом температуры (препараты ГБСК и гидразид *para*-нитробензолсульфоновой кислоты (4-ГНБСК) нагревали до 368 и 388 К соответственно) свидетельствуют о сложных процессах, протекающих в конденсированной фазе ГБСК при его нагревании, приводящих к частичному разложению препарата с выделением азота и синтезу новых соединений из продуктов разложения. Введение электроноакцепторного заместителя —NO₂ (4-ГНБСК) приводит к уменьшению термической устойчивости гидразида и углублению процессов разложения препарата при нагревании. Подобное поведение соединений при нагревании обуславливает их использование в качестве порофоров, однако делает невозможным определение строения свободных молекул экспериментальными методами. Поэтому в настоящей работе исследование конформационных свойств и особенностей строения конформеров гидразида бензолсульфоновой кислоты, гидразида *para*-нитробензолсульфоновой кислоты и гидразида *para*-метилбензолсульфоновой кислоты выполнено с помощью методов квантовой химии.

Отметим, что ранее методом газовой электронографии и квантовой химии нами были исследованы особенности строения и конформационных свойств производных бензолсульфоновой кислоты и их замещенных (Y—C₆H₄—SO₂—X, где X = Cl, F, NH₂, OH, OCH₃; Y = H, NO₂, CH₃): бензолсульфонилгалогениды [14—16], бензолсульфонамиды [17—19], бензолсульфоновые кислоты [20, 21], метилбензолсульфонаты [22, 23]. Полученные данные для перечисленных соединений значительно упростили процедуру конформационного поиска для гидразидов бензолсульфоновых кислот, где в качестве заместителя X выступает группа —NHNH₂. Кроме того, в указанных работах показано, что методы MP2 и DFT(B3LYP), которые также используются и в настоящей работе, дают хорошее согласие с экспериментом как по конформационному составу, так и по геометрическим параметрам конформеров исследуемых молекул.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

При выполнении исследований были использованы методы квантовой химии уровня MP2 и DFT(B3LYP) с базисным набором *cc-pVTZ* [24, 25] (пакет Gaussian 03 [26]). В тексте работы в основном обсуждаются результаты полученные методом DFT(B3LYP). Для всех стационарных точек на поверхности потенциальной энергии исследуемых молекул выполнена полная оптимизация геометрических параметров и расчет частот колебаний. Для выяснения причин стабилизации определенных геометрических конфигураций проведен NBO анализ [27] распределения электронной плотности в конформерах. Визуализация геометрической структуры и молекулярных орбиталей выполнена с помощью программы ChemCraft [28].

Для определения переходных состояний (ПС) между конформерами ГБСК использована процедура поиска QST2 [29], в которой осуществлялась оптимизация геометрических параметров ПС, рассчитывались частоты колебаний ПС и анализировалась форма колебания с мнимой частотой для подтверждения того, что полученное ПС связывает именно рассматриваемые конформеры. Геометрическая модель молекулы ГБСК с указанием нумерации атомов приведена на рис. 1.

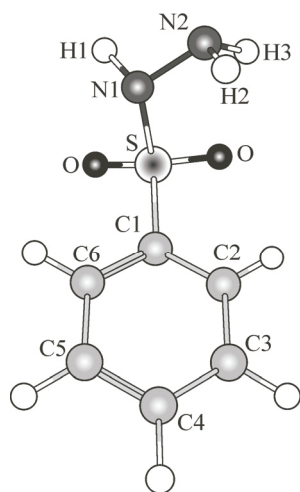


Рис. 1. Геометрическая модель конформера I молекулы ГБСК

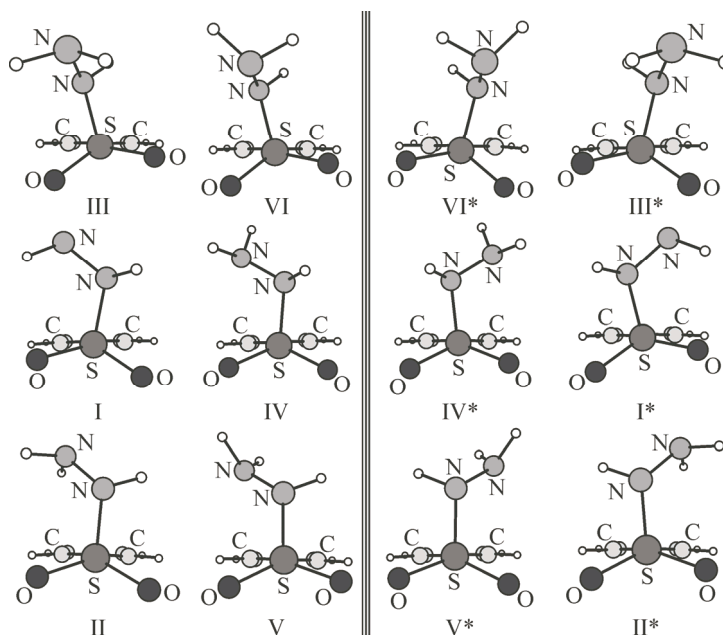


Рис. 2. Конформеры и соответствующие им энантимеры (*) молекулы ГБСК

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конформационное многообразие молекулы ГБСК. В молекуле ГБСК имеется возможность вращения группы $-\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ вокруг связи $\text{C}-\text{S}$, группы $-\text{NHNH}_2$ вокруг связи $\text{S}-\text{N}$, а также группы $-\text{NH}_2$ вокруг связи $\text{N}-\text{N}$. Причем положение группы $-\text{NH}_2$ может изменяться не только за счет внутреннего вращения, но и за счет инверсии в пирамиде $\text{N}-\text{NH}_2$. Анализ ППЭ и анализ конформационных свойств бензолсульфоновой кислоты и их замещенных показал, что молекула ГБСК имеет шесть пар энантимеров (рис. 2) с относительными энергиями, приведенными в табл. 1 (метод DFT(B3LYP)/cc-pVTZ).

Геометрические параметры конформеров молекулы ГБСК, рассчитанные методами DFT(B3LYP) и MP2 с базисным набором cc-pVTZ, представлены в табл. 1, там же приведены дипольные моменты и энергии граничных орбиталей шести конформеров молекулы (метод DFT(B3LYP)/cc-pVTZ).

Конформеры отличаются различной пространственной ориентацией фрагментов $-\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ заместителя. Во всех конформерах геометрические параметры бензольного кольца очень близки. В заместителе $-\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ наибольшее отличие наблюдается только в длине связи $\text{S}-\text{N}$.

Шесть конформеров можно разделить на три пары (см. рис. 2), каждая из которых имеет почти одинаковое относительное расположение связей в группах $-\text{SO}_2-$ и $-\text{NH}-$, но разную ориентацию связей $\text{N}-\text{H}$ группы $-\text{NH}_2$ (вверх — энергетически менее выгодная ориентация, вниз — более выгодная).

Во всех конформерах связь $\text{S}-\text{N}$ занимает положение незначительно отклоненное от ортогонального (не более 15°) по отношению к бензольному кольцу (см. табл. 1, $\phi\text{C6}-\text{C1}-\text{S}-\text{N1}$). При этом связь $\text{N}-\text{N}$ расположена почти ортогонально к связи $\text{C}-\text{S}$ в конформерах I и IV, почти анти-перу-планарно (*ap*) к этой связи в конформерах III и VI (см. табл. 1, $\phi\text{C1}-\text{S}-\text{N1}-\text{N2}$) и почти анти-перу-планарно (*ap*) к одной из связей $\text{S}=\text{O}$ в конформерах II и V.

Часто при обсуждении свойств соединения его конформационные особенности не принимаются во внимание. Тем не менее величина дипольного момента конформера может оказаться важной характеристикой при обсуждении поведения соединения в различных растворителях,

Рассчитанные методами MP2/DFT(B3LYP) с базисным набором *сс-pVTZ* параметры конформеров ГБСК и экспериментальные данные для кристаллического ГБСК [10]

Параметр*	Конформер						Кристалл [10]	VI
	I	II	III	IV	V			
μ	4,84/4,27	6,04/5,36	4,44/3,80	4,77/4,32	6,83/6,03	—	6,21/5,49	
$E_{\text{ВЗМО}}$	-9,90/-7,54	-10,04/-7,48	-9,94/-7,33	-9,62/-7,40	-9,79/-7,42	—	-9,84/-7,39	
$E_{\text{НСМО}}$	2,15/-1,49	2,05/-1,55	2,06/-1,59	2,41/-1,29	2,29/-1,34	—	2,21/-1,46	
$E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$	12,05/6,05	12,09/5,93	12,00/5,74	12,03/6,11	12,08/6,08	—	12,05/5,93	
$r(\text{S}=\text{O})_{\text{ср.}}$	1,451/1,455	1,446/1,450	1,452/1,454	1,450/1,453	1,444/1,449	1,432(1)**	1,448/1,452	
$r(\text{S}-\text{N}1)$	1,683/1,704	1,672/1,689	1,696/1,721	1,683/1,700	1,676/1,692	1,632(2)	1,697/1,719	
$r(\text{N}1-\text{N}2)$	1,416/1,411	1,412/1,407	1,416/1,420	1,416/1,409	1,412/1,405	1,419(2)	1,422/1,413	
$r(\text{N}-\text{H})_{\text{ср.}}$	1,015/1,015	1,014/1,014	1,015/1,015	1,014/1,014	1,012/1,012	0,86(1)	1,014/1,013	
$\angle \text{C}-\text{C}(\text{S})-\text{C}$	122,0/121,6	122,6/121,2	122,2/121,7	122,2/121,7	121,8/121,4	121,3(2)	122,0/121,6	
$\angle \text{C}-\text{S}-\text{N}$	100,8/103,2	104,6/106,4	99,1/100,5	100,8/102,6	104,4/106,3	108,34(7)	97,3/98,6	
$\angle \text{O}-\text{S}-\text{O}$	121,6/121,5	123,2/122,7	119,6/119,3	121,0/120,7	122,8/122,3	118,3(2)	120,5/120,0	
$\angle \text{S}-\text{N}1-\text{N}2$	115,8/117,7	117,7/119,8	111,9/113,7	110,8/113,5	113,1/122,3	112,6(1)	108,3/110,3	
$\angle \text{N}1-\text{N}1-\text{N}2$	110,7/111,6	111,7/112,8	108,3/109,1	115,7/116,7	116,2/117,3	116(1)	113,3/113,9	
$\phi \text{N}1-\text{N}1-\text{N}2-\text{H}$	-90,9/-92,3	86,5/87,0	80,0/79,4	83,3/85,0	-93,6/-95,0	-109(2)	-91,5/-94,7	
$\phi \text{C}6-\text{C}1-\text{S}-\text{N}1$	74,7/77,0	83,8/84,6	75,5/74,8	83,3/83,6	90,3/91,4	88,6(1)	77,3/76,7	
$\phi \text{C}1-\text{S}-\text{N}1-\text{N}2$	83,6/90,4	57,7/61,2	177,5/-175,8	74,4/77,6	53,7/55,7	55,3(1)	176,5/-179,3	
ΔE	0/0	0,34/0,98	2,51/2,25	2,54/2,56	2,90/3,28	—	6,64/6,43	

* Дипольные моменты μ (Д), энергии граничных МО (эВ), длины связей (\AA), углы (град.), относительная энергия ΔE (ккал/моль).

** В скобках указаны погрешности в определении геометрических параметров.

а от величин частот колебаний и геометрических параметров конформеров зависят значения термодинамических функций соединения со сложным конформационным составом пара.

Видно, что конформеры ГБСК имеют не только структурные различия, но и их электронные характеристики, такие как энергии граничных орбиталей и дипольный момент, также существенно отличаются (см. табл. 1).

Исследование конформационных свойств *para*-замещенных гидразида бензолсульфоновой кислоты показало, что введение электронодонорного ($-\text{CH}_3$, 4-ГНБСК) или электроноакцепторного ($-\text{NO}_2$, 4-ГМБСК) заместителя практически не влияет на конформационные свойства сульфонилгидразидной группы. Обе молекулы, так же как незамещенный ГБСК, имеют по шесть конформеров. Их относительные энергии Гиббса и концентрации при $T = 298 \text{ K}$ приведены в табл. 2.

Расчеты показывают (см. табл. 2), что конформер I должен преобладать в газовой фазе каждого из трех соединений при нормальных условиях, так как он имеет самую низкую энергию Гиббса; наиболее высокой энергией обладает конформер VI. При этом последовательность конформеров по их относительным энергиям Гиббса сохраняется независимо от природы *para*-заместителя, однако введение акцепторного заместителя $-\text{NO}_2$ увеличивает долю конформера I и уменьшает долю конформера II, в то время как введение донорного заместителя $-\text{CH}_3$ действует в противоположном направлении.

Конформационные превращения, энергия и строение переходных состояний ГБСК. Установлено, что переходы между конформерами одного ряда на рис. 2 сопровождаются инверсией связей N—H при атоме азота группы $-\text{NH}_2$. Эти переходы совершаются через ПС с плоским строением группы $-\text{NH}_2$. Энергия таких переходов между конформерами II—V

Т а б л и ц а 2

Относительные энергии Гиббса $\Delta G^0(298)$ (ккал/моль)
и концентрации χ_i (мол.%) конформеров молекул 4-ГНБСК,
ГБСК и 4-ГМБСК в газовой фазе

Молекула	Параметр	Конформер					
		I	II	III	IV	V	VI
4-ГНБСК	$\Delta G^0(298)$	0	1,46	1,99	1,99	2,99	6,07
	χ_i	86,2	7,3	3,0	3,0	0,5	0,0
ГБСК	$\Delta G^0(298)$	0	1,21	1,87	2,40	3,34	5,99
	χ_i	83,9	10,8	3,5	1,4	0,3	0,0
4-ГМБСК	$\Delta G^0(298)$	0	1,01	1,60	2,26	3,64	6,19
	χ_i	78,7	14,2	5,2	1,7	0,2	0,0

и I—IV составляет 4,67 и 4,94 ккал/моль соответственно, в то время как между конформерами III—VI — 7,81 ккал/моль. Переходы между конформерами, расположенными по вертикали на рис. 2, связаны с внутренним вращением группы —NHNH₂ относительно связи S—N. Они требуют меньших энергетических затрат. Все переходы между энантиомерами осуществляются в несколько стадий, каждая из которых имеет барьер от 4 до 7 ккал/моль.

Таким образом, сульфонилгидразидная группа —SO₂NHNH₂ в ГБСК является существенно более жесткой структурой, чем группы —SO₂OH, —SO₂NH₂ и —SO₂OCH₃ в ранее исследованных молекулах других производных бензолсульфоновой кислоты, где величины барьеров конформационных переходов составляют от 1 до 3 ккал/моль [17—23].

Структурные изменения ГБСК при переходе кристалл—газ. На основе проведенного конформационного анализа можно предполагать, что в газовой фазе гидразида (если бы он испарялся конгруэнтно) преобладал бы конформер I с наименьшей энергией (см. табл. 2), как в других производных бензолсульфоновой кислоты [14—23].

Однако анализ рентгенографических данных (Cambridge Structural Database, CSD) показал, что кристаллическая ячейка ГБСК содержит две пары энантиомеров [10], которые по своему геометрическому строению близки к конформеру V свободной молекулы (см. рис. 2). Так, величины торсионных углов в конформере V близки к таковым в кристаллической структуре и совпадают по знаку (см. табл. 1), а отличие в длинах некоторых связей двух структур (РСА и в расчетах), достигающее 0,05 Å, отчасти обусловлено методами определения сравниваемых величин (в РСА, определяемым по положению максимумов электронной плотности, и равновесных расстояний r_e в расчетах) и наличием межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

Так, структура, близкая к структуре конформера V, позволяет образовать в кристалле две межмолекулярные водородные связи между атомами Н группы —NHNH₂ одной молекулы и атомами О группы —SO₂ другой молекулы. По-видимому, эта особенность конформера V и самый большой дипольный момент (см. табл. 1) способствует наиболее выгодной кристаллической упаковке, что несвойственно наиболее энергетически выгодному конформеру I, в котором присутствует слабая внутримолекулярная водородная связь.

Причины стабилизации определенных взаимных ориентаций групп в заместителе —SO₂NHNH₂. Проявление *gosh*-эффекта в конформерах ГБСК. Результаты квантово-химических расчетов и их интерпретация с помощью NBO анализа позволяют продемонстрировать справедливость многих существующих феноменологических концепций, используемых для описания молекулярной структуры.

Например, в конформерах молекулы ГБСК, несмотря на разные относительные положения фрагментов —SO₂—, —NH— и —NH₂, в каждом из них наблюдается общая особенность: во фрагменте —NHNH₂ неподеленные пары (LP) двух атомов азота имеют *gosh*-ориентацию относительно друг друга, при этом торсионный угол между связями N1—Н и N2—Н близок к 90° (см. табл. 1).

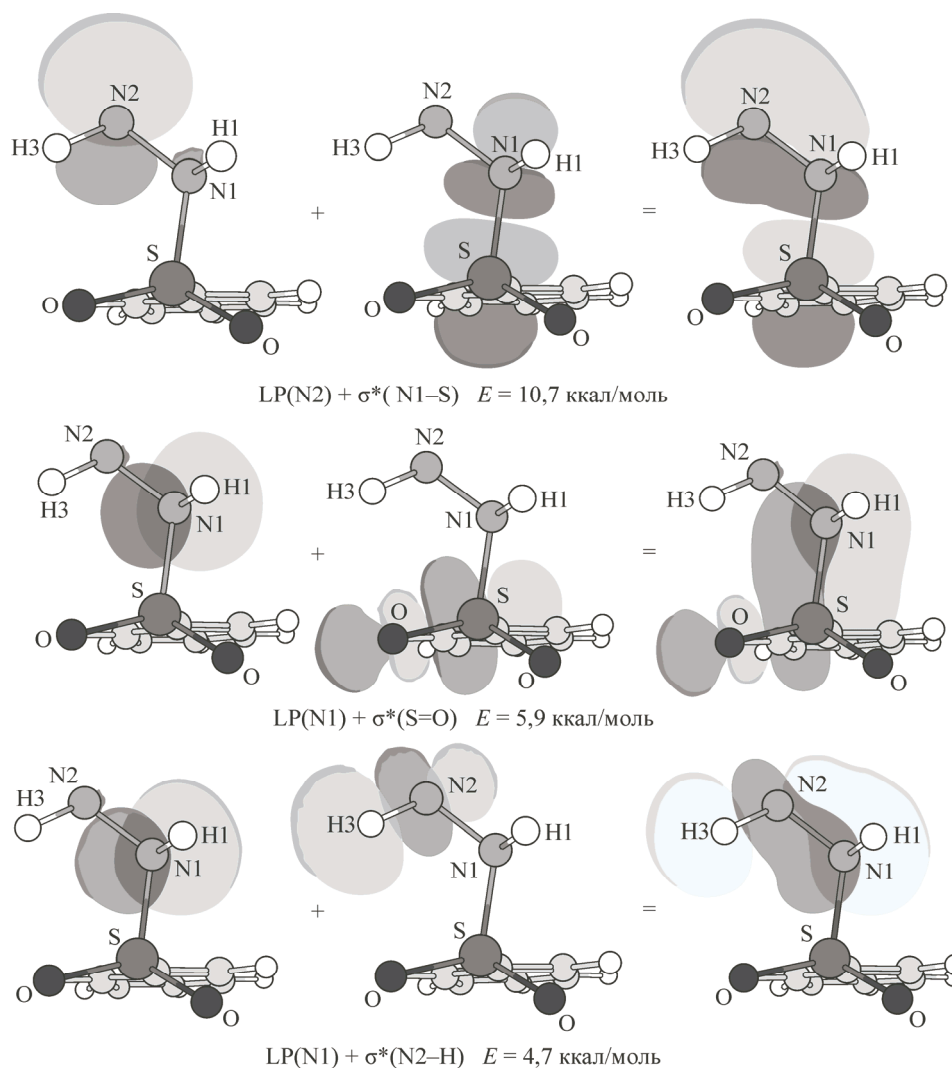


Рис. 3. Донорно-акцепторное взаимодействие орбиталей в конформере I молекулы ГБСК

gauche-Эффект [30] в данных структурах в рамках NBO анализа распределения электронной плотности может быть представлен как суммарное действие нескольких сильных аномерных эффектов в каждом из конформеров ГБСК.

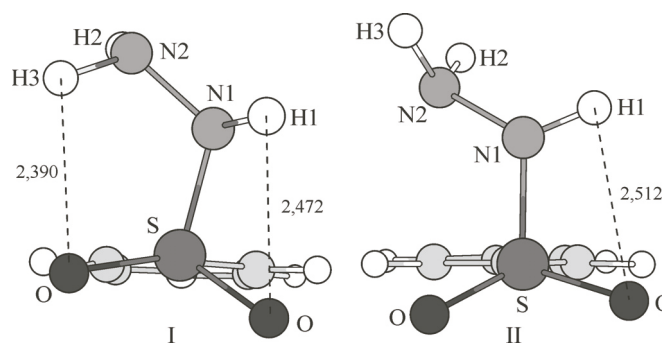
Так, в наиболее устойчивом конформере I неподеленная электронная пара LP(N1) взаимодействует с орбиталью $\sigma^*(\text{S=O})$ и с орбиталью $\sigma^*(\text{N2-H})$ группы $-\text{NH}_2$, а неподеленная пара LP(N2) взаимодействует с орбиталью $\sigma^*(\text{S-N1})$ (рис. 3).

В конформере II неподеленная пара LP(N1) взаимодействует не только с орбиталью $\sigma^*(\text{S=O})$, но и с орбиталью $\sigma^*(\text{C-S})$ и т.д.

Различные соотношения между энергиями донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей, а также наличие в некоторых конформерах слабой внутримолекулярной ВС (рис. 4) определяют относительную устойчивость конформеров ГБСК.

Результаты проведенного NBO анализа распределения электронной плотности показали, что в каждом из конформеров существуют сильные аномерные эффекты между неподеленными электронными парами атомов азота и разрыхляющими σ^* орбиталями, с которыми данная электронная пара находится в *транс*-положении, способствующие стабилизации определенных взаимных ориентаций групп в заместителе $-\text{SO}_2\text{NHNH}_2$.

Рис. 4. Слабая внутримолекулярная ВС в конформерах ГБСК



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование конформационных свойств молекулы гидразида бензолсульфоновой кислоты и его *para*-метил- и *para*-нитрозамещенных. Каждая из исследованных молекул имеет по шесть конформеров, отличающихся относительной ориентацией фрагментов группы $-\text{SO}_2\text{NHNH}_2$. В каждом из конформеров наблюдается *gauche*-ориентация неподеленных пар двух атомов азота во фрагменте $-\text{NHNH}_2$.

Отметим, что существование *gauche*-эффекта в конформерах ГБСК резко повышает барьеры переходов между ними по сравнению с ранее исследованными бензолсульфоновыми кислотами и их замещенными. В рамках NBO анализа распределения электронной плотности показано, что *gauche*-эффект в данных структурах может быть представлен как суммарное действие нескольких сильных аномерных эффектов.

Для гидразидов бензолсульфоновой кислоты, так же как и для метиловых эфиров бензолсульфоновой кислоты [22, 23], наблюдается стабилизация в кристалле конформации, близкой по структуре к одному из высокоэнергетических конформеров свободной молекулы. Этот конформер обладает способностью образовывать в кристалле межмолекулярные водородные связи между атомами Н группы $-\text{NHNH}_2$ одной молекулы и атомами О группы $-\text{SO}_2$ другой молекулы. По-видимому, эта особенность высокоэнергетического конформера и самый большой дипольный момент способствует наиболее выгодной кристаллической упаковке.

Выполненный конформационный анализ молекулы ГБСК может служить основой для моделирования процессов ингибирования различных ферментов с участием ароматических сульфонилгидразидов и других процессов.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку (базовая часть, проект № 3474).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hunter B.A., Schoene D.L. // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – **44**, N 1. – P. 119 – 122.
2. Li Feng Caia, Xian Bo Huang, Min Zhi Rong, Wen Hong Ruan, Ming Qiu Zhang // *Polymer.* – 2006. – **47**, N 20. – P. 7043 – 7050.
3. Jaewook Jeong, Jieun Yang, Chang-Sik Ha, Won-Jei Cho, Ildoo Chung // *Polym. Bull.* – 2012. – **68**. – P. 1227 – 1238.
4. Jaewook Jeong, Taeyoon Kim, Won-Jei Cho, Ildoo Chung // *Polym. Int.* – 2013. – **62**. – P. 1094 – 1100.
5. Yi-Fan Zhang, Xiao-Jun Wang, Zhi-Gang Pan, Cheng-Ming Hong, Gao-Feng Ji // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – **132**. – P. 42824 – 42834.
6. Caballero J., Vergara-Jaque A., Fernández M., Coll D. // *Mol. Divers.* – 2009. – **13**. – P. 493 – 500.
7. Brynes S., Fiorina V.J., Cooney D.A., Milman H.A. // *J. Pharm. Sci.* – 1978. – **67**, N 11. – P. 1550 – 1553.
8. Siemann S., Evanoff D.P., Marrone L., Clarke A.J., Viswanatha Th., Dmitrienko G.I. // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 2002. – **46**, N 8. – P. 2450 – 2457.
9. Ienco A., Mealli C., Paoli P., Dodoff N., Kantarcid Z., Karacan N. // *New J. Chem.* – 1999. – **23**. – P. 1253 – 1260.
10. Chekhlov A.N., Martynov I.V. // *Crystallogr. Rep.* – 1988. – **33**. – P. 1527.

11. *Lightfoot P., Tremayne M., Glidewell C., Harris K.D.M., Bruce P.G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. – 1993. – P. 1625 – 1630.
12. *Roy S., Nangia A.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2007. – **63**. – P. o3696.
13. *Федоров М.С., Гиричева Н.И., Иванов С.Н., Гиричев Г.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. техн. – 2013. – **56**, № 2. – С. 54 – 58.
14. *Petrov V.M., Giricheva N.I., Girichev G.V., Bardina A.V., Petrova V.N., Ivanov S.N.* // J. Struct. Chem. – 2011. – **52**, N 4. – P. 690 – 698.
15. *Petrov V.M., Petrova V.N., Girichev G.V., Giricheva N.I., Oberhammer H., Bardina A.V., Ivanov S.N., Krasnov A.V.* // J. Struct. Chem. – 2009. – **50**, N 5. – P. 827 – 834.
16. *Petrov V.M., Girichev G.V., Oberhammer H., Giricheva N.I., Bardina A.V., Petrova V.N., Ivanov S.N.* // J. Mol. Struct. – 2010. – **978**, N 1-3. – P. 97 – 103.
17. *Giricheva N.I., Girichev G.V., Medvedeva Yu.S., Ivanov S.N., Bardina A.V., Petrov V.M.* // Struct. Chem. – 2011. – **22**. – P. 373 – 383.
18. *Petrov V.M., Giricheva N.I., Ivanov S.N., Petrova V., Girichev G.V., Oberhammer H.* // J. Org. Chem. – 2006. – **71**, N 8. – P. 2952 – 2956.
19. *Petrov V.M., Giricheva N.I., Bardina A.V., Ivanov S.N., Girichev G.V., Petrova V.N., Oberhammer H.* // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**, N 13. – P. 2969 – 2976.
20. *Giricheva N.I., Medvedeva Yu.S., Ivanov S.N., Petrov V.M., Fedorov M.S., Girichev G.V.* // J. Mol. Struct. – 2012. – **1023**. – P. 25 – 30.
21. *Giricheva N.I., Fedorov M.S., Ivanov S.N., Girichev G.V.* // Struct. Chem. – 2013. – **24**. – P. 807 – 818.
22. *Giricheva N.I., Fedorov M.S., Girichev G.V.* // Struct. Chem. – 2015. – **26**, N 5. – P. 1543 – 1553.
23. *Giricheva N.I., Fedorov M.S., Ivanov S.N., Girichev G.V.* // J. Mol. Struct. – 2015. – **1085**. – P. 191 – 197.
24. *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**. – P. 1007 – 1023.
25. *Woon D.E., Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 1358 – 1371.
26. *Frisch M.J. et al.* Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
27. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. – 1988. – **88**. – P. 899 – 926.
28. Chemcraft Program – <http://www.chemcraftprog.com>.
29. *Peng C., Schlegel H.B.* // Israel J. Chem. – 1993. – **33**. – P. 449 – 454.
30. *Wolfe S.* // Acc. Chem. Res. – 1972. – **5**, N 3. – P. 102 – 111.