

УДК 542.128.1

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ****Н.В. Алексеев***ГНИИ химии и технологии элементоорганических соединений, Москва*

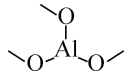
E-mail: nalekseev1@rambler.ru

*Статья поступила 17 апреля 2012 г.**С доработки — 15 октября 2012 г.*

Методами DFT и HF с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly проведены расчеты пространственных и электронных структур молекул — алкоксипроизводных алюминия. Методами NBO и AIM определены основные характеристики связей Al—O, C—O и Al—X в этих молекулах. Показано, что атомы Al и O взаимодействуют друг с другом как атомы с "закрытыми оболочками". Связи C—O близки к ковалентным, а связи Al—X являются связями "промежуточного типа".

**Ключевые слова:** алюмооксаны, квантовая химия, метод NBO, метод AIM.

Алкоксипроизводные алюминия на протяжении многих лет привлекают к себе внимание химиков-синтетиков и специалистов в области теоретической органической химии. Ученых интересуют своеобразные химические свойства этих соединений и необычное строение молекул, в которых координационное число атома алюминия, как правило, больше величины, определяемой его формальной валентностью. Кроме того, алкоксипроизводные алюминия — это промышленно выпускаемые продукты, имеющие большое практическое значение. Низшие диалкилалюминийалкоксиды входят в состав металлокомплексных катализаторов крупнотоннажного производства полиолефинов, а высшие алкоксиалюминия являются промежуточными продуктами алюминийорганического метода промышленного получения жирных спиртов [1—3].

Исследованиям строения и свойств молекул этих соединений разнообразными физико-химическими методами посвящено немало работ [4—10]. Но квантово-химические расчеты распределения электронной плотности и топологических характеристик связей в молекулах алюмоксанов не проводили. А между тем результаты этих расчетов могут представлять большую ценность для всех исследователей, работающих в области химии алюминийорганических соединений, поскольку структурный фрагмент  является тем "кирпичиком", из которых строятся молекулы большинства алюмоксанов путем расширения координационного полиэдра алюминия.

Поэтому было предпринято настоящее исследование электронных структур молекул — производных триалкоксиалана с различными заместителями у атомов алюминия.

Расчеты структур молекул и волновых функций выполнены с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly [11]. Для визуализации молекулярных графов, распределения электронной плотности, критических точек и лапласиана электронной плотности использовали программы AIMPACK и MORPHY [12, 13].

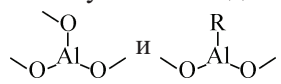
Прежде чем переходить к изложению результатов исследования, следует сказать несколько слов о выборе вычислительного приближения, способного адекватно передать особенности пространственных и электронных структур исследуемых молекул. К сожалению, в современ-

ной литературе нет сведений о расчетах молекул алюмоксанов с использованием приближений высокого уровня. Тем больший интерес представляют данные квантово-химических расчетов расстояния Al—O в монооксиде алюминия, приведенные в [14]. Методом молекулярной спектроскопии это расстояние было найдено равным 1,618 Å [15, 16]. С использованием метода DFT (функционал B3LYP, базисы 6-31G\*, 6-311G\*, 6-311+G(3df,2p), cc-pVDZ, cc-pVQZ и aug-cc-pVTZ) были получены следующие величины  $d_{\text{Al—O}}$ : 1,638, 1,640, 1,628, 1,662, 1,629 и 1,629 Å [22]. Таким образом, методом DFT (с функционалом B3LYP и наиболее употребительными базисными наборами) можно получить величину  $d_{\text{Al—O}}$  с достаточной точностью. Кроме того, из приведенных данных видно, что расширение базисного набора практически не сказывается на значении этой величины.

Но чтобы полностью убедиться в том, что это приближение позволит хорошо передавать характерные особенности строения конкретных молекул триалкоксианов, были предприняты расчеты строения молекул ди(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)-(метил)алюминия и три(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)алюминия. Из многих десятков молекул алюмоксанов, структуры которых описаны в последнем выпуске Кембриджского банка структурных данных [17], только в семи молекулах координационное число алюминия равно 3 [18—24]. У этих молекул для предотвращения возможности образования дополнительных связей Al—X доступ к трехкоординированному атому алюминия закрыт объемными 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-фенильными или 2,6-бис(6-изопропил-3-метил-циклогексенил)-фенильными группами. Сведений о строении молекул алюмоксанов, у которых координационное число атома алюминия равно 3, но с иными, нежели упомянутые выше, заместителями у атомов кислорода, в литературе нет.

Структуры молекул ди(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)-(метил)алюминия и три(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)алюминия были рассчитаны методом DFT с использованием базисных наборов 6-31G(2d,p), 6-311(3df,3pd) и гибридного функционала B3LYP. Как видно из данных, представленных в табл. 1, экспериментальные и вычисленные величины основных структурных параметров этих молекул хорошо соответствуют друг другу. Расширение базисного набора слабо влияет на величины вычисленных межатомных расстояний и валентных углов, но все же данные, полученные с использованием приближения B3LYP/6-311(3df,3pd), выглядят, в целом, предпочтительнее. Поэтому в дальнейшем для расчета строения молекул триалкоксианов использовали именно это приближение.

На рис. 1 представлены вычисленные величины структурных параметров исследованных молекул. Как видно из полученных данных, во всех исследованных молекулах фрагменты

 имеют плоскую форму. Аналогичное расположение связей атома алюминия наблюдается и в молекулах AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, AlI<sub>3</sub> и Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в газовой фазе [25]. Длины связей Al—O изменяются от 1,678 до 1,713 Å. Сама короткая связь Al—O в метоксидихлоралюминии, а самая длинная — в метоксидиметилалюминии (см. рис. 1). По мере замены метокси-групп у алюминия метильными группами длина связи Al—O увеличивается с 1,684 до 1,703 Å и, наконец, до 1,713 Å. Немного удлиняются связи Al—O и при замене метокси-групп на фенильные (~ на 0,02 Å). Если же заменять метокси-группы атомами хлора, то связь Al—O укорачивается до 1,678 Å. Все эти длины связей близки к той величине, которая получается с использованием различных модификаций известного уравнения Стивенсона—Шомакера (~1,725 Å<sub>сп</sub>) [26].

В исследованных нами молекулах для связей C—O упомянутое выше уравнение дает величину ~1,43 Å. Длины этих связей изменяются в пределах от 1,332 (в три(трихлор-метокси)алюминии) до 1,434 Å (в три(*трет*-бутокси)алюминии). При уменьшении числа атомов хлора, связанных с алюминием, длина связи C—O уменьшается от 1,416 (в метоксидихлоралюминии) до 1,409 Å (в триметоксиалюминии). В то же время замена метокси-групп у атома алюминия на метильные группы никак не сказывается на длине связи C—O. Заметно влияет на длину связи C—O характер заместителей у атома углерода. Как было отмечено выше, самая короткая связь

Экспериментальные и вычисленные величины структурных параметров ди(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)(метил)алюминия и три(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)алюминия

Межатомное расстояние	Эксперимент, Å	Использованные приближения		Валентный угол	Эксперимент, град.	Использованные приближения	
		V3LYP/6-31G(2 <i>d</i> , <i>p</i> )	V3LYP/6-311G(3 <i>df</i> ,3 <i>p</i> )			V3LYP/6-31G(2 <i>d</i> ,2 <i>p</i> )	V3LYP/6-311G(2 <i>d</i> ,2 <i>p</i> )
Ди(2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-метилфенокси)(метил)алюминий [ 16, 20 ]							
Al—O	1,695	1,727	1,728	O—Al—O	112,0	112,1	113,2
	1,684	1,716	1,716	(Me)C—Al—O	123,9	124,6	124,2
Al—C	1,926	1,951	1,947		123,5	123,2	122,5
O—C	1,371	1,368	1,367	Al—O—C(Ph)	140,1	136,0	137,5
	1,375	1,373	1,371		147,3	149,4	150,4
C...C <sub>ср</sub>	1,399	1,404	1,403	C...C...C <sub>ср</sub>	119,9	119,9	119,7
C—C(tb) <sub>ср.</sub>	1,544	1,549	1,548	CAO*		1,4	1,2
C—C(Me) <sub>ср.</sub>	1,536	1,546	1,545				
CAO*		0,014	0,013				
Три(2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-метилфенокси)алюминий [ 18, 19 ]							
Al—O	1,657	1,688	1,689	O—Al—O	119,1	119,1	119,3
	1,642	1,687	1,684		120,9	120,7	120,5
	1,646	1,687	1,687		120,0	120,2	120,3
O—C	1,373	1,366	1,366	Al—O—C(Ph)	177,5	177,8	177,7
	1,379	1,370	1,368		175,1	176,0	176,0
	1,376	1,368	1,367		179,0	179,2	179,3
C...C <sub>ср</sub>	1,401	1,403	1,402	C...C...C <sub>ср</sub>	120,0	119,8	120,1
C—C(tb) <sub>ср.</sub>	1,541	1,549	1,547	CAO*		0,2	0,3
C—C(Me) <sub>ср.</sub>	1,536	1,544	1,545				
CAO*		0,019	0,017				

\* CAO — величина среднего абсолютного отклонения экспериментальных и вычисленных величин.

C—O найдена в три(трихлорметокси)алюминии. При замене атомов хлора атомами фтора, водорода или метильными группами длина связи C—O увеличивается с 1,332 до 1,434 Å. Одновременно уменьшается величина угла Al—O—C от 141,7 до 135,8°.

В рассматриваемых молекулах алюмоксанов имеются два типа связей алюминий—углерод, Al—C(Me) и Al—C(Ph). При изменении числа метильных или фенильных групп у атома Al с одной до двух длины этих связей не изменяются.

Длины связей Al—Cl (2,092—2,093 Å) близки к той, которую можно получить с использованием уравнения [ 26 ] — 2,10 Å. Увеличение числа атомов хлора, связанных с алюминием, не сказывается на их величине.

Пожалуй, самая интересная особенность строения рассматриваемых молекул — это линейность фрагментов Al—O—C в три(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)алюминии. Эта особенность строения молекулы может быть обусловлена:

- влиянием сил упаковки в кристаллической структуре. В таком случае при переходе от кристаллического состояния к состоянию свободной молекулы углы Al—O—C должны были бы измениться. Но, как показывают наши расчеты, этого не происходит;

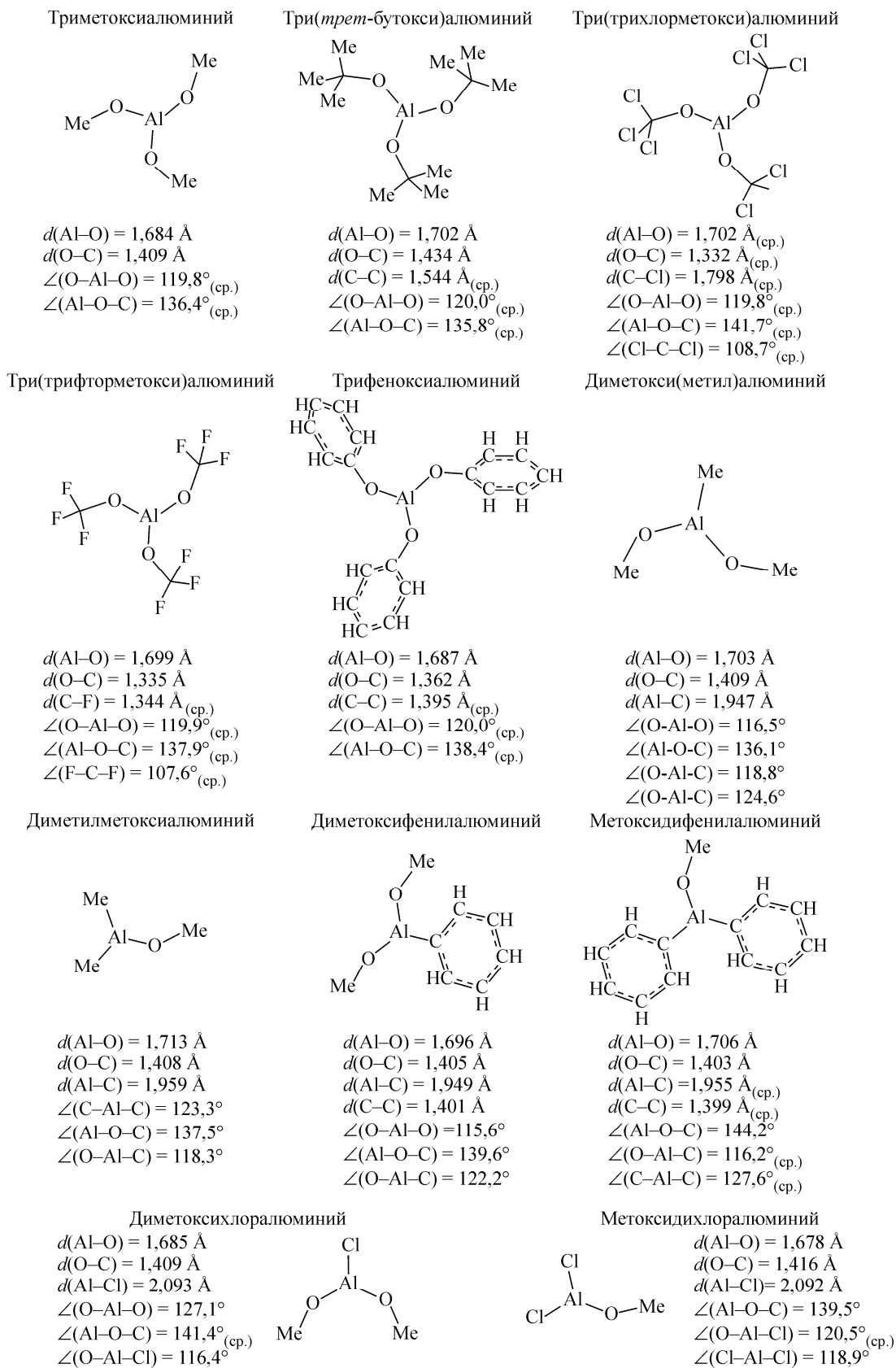


Рис. 1. Структура и вычисленные величины основных структурных параметров исследованных молекул

- изменением электронной структуры группы С—О в результате вхождения атома углерода в состав фенильного фрагмента. Если это так, то величины углов Al—O—C в три(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)алюминии и трифеноксиалюминии должны быть близки друг к другу. Но и этого не происходит;

- взаимным отталкиванием *трет*-бутильных групп, присоединенных к фенильным кольцам в 2,6-положениях. Если отталкивание ослабить, заменив одну *трет*-бутил-метилфенокси-группу у атома алюминия менее массивной, то можно ожидать уменьшения углов Al—O—C двух оставшихся *трет*-бутил-метилфенокси-групп. И это происходит в действительности. Как показывают экспериментальные данные и результаты наших расчетов, в молекуле ди(2,6-ди-*трет*-бутил-метилфенокси)(метил)алюминия величины углов Al—O—C почти в точности такие же, как и в молекуле трифеноксиалюминия, где у фенильных колец нет никаких заместителей.

Расчеты, проведенные методом NBO [27], показали, что для NBO связей Al—O характерны низкие величины заселенностей (в отдельных случаях до 1,97 Å), малый вклад АО Al (всюду менее 8 %) и большая разница зарядов атомов алюминия и кислорода. Уменьшение ковалентной составляющей связей Al—O и увеличение их полярности обусловлено переносом электронной плотности с NBO связей С—О и неподеленных электронных пар атомов кислорода на разрыхляющие NBO\* связей Al—O (заселенность последних повышена до 0,03—0,05 в разных молекулах). Связи Al—C и Al—Cl полярны в меньшей степени. По сравнению со связями Al—O, доля АО Al в NBO этих связей в 2—3 раза больше, различие зарядов атомов алюминия и заместителя намного меньше, выше общая заселенность этих NBO, а заселенность разрыхляющих NBO\* намного меньше аналогичных величин для связей Al—O. Связи С—О по своему характеру ближе к ковалентным связям. Но полного соответствия не достигается. В составе NBO этих связей превалирует доля АО кислорода (от ~70 до 60 % в разных молекулах), заряды С и О не равны друг другу, хотя и имеют один и тот же знак.

В табл. 2 представлены топологические характеристики связей алюминия и кислорода исследованных молекул, полученные с использованием приближения HF/6-311G(3df,3pd).

Величины лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  в критических точках (3, -1) связей Al—O у всех молекул велики и положительны, а отношения собственных значений гессиана  $\rho(\mathbf{r}_c)$  ( $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3$ ) в этих точках намного меньше единицы. Используя терминологию Р. Бейдера [28], можно сказать, что в данном случае "доминирует сжатие электронной плотности, направленное от межатомной поверхности в сторону каждого из ядер". Для классификации типа связи существенное значение имеет величина отношения кинетической энергии к электронному заряду  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ . Из соотношения размерностей  $G(\mathbf{r}_c)$  и  $\rho(\mathbf{r}_c)$  следует, что оно представляет собой меру локальной кинетической энергии, приходящейся на один электрон. Для ковалентных связей эта величина менее 0,3—0,4, а для связей между атомами с "закрытыми оболочками" оно может быть увеличено до единицы и более. Из данных табл. 2 видно, что в исследованных молекулах отношения  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$  связей Al—O всюду  $\approx 2$ .

Интересной особенностью топологии связей Al—O является примерное равенство плотностей кинетической и потенциальной энергии в критических точках (3, -1) и почти нулевое значение общей плотности энергии.

Подобная совокупность величин топологических параметров соответствует взаимодействию между атомами с так называемыми "закрытыми оболочками". Так, например, в критической точке (3, -1) связи Ag—Ag молекулы  $\text{Ag}_2$  в основном состоянии величина  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  равна 0,445, отношения  $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3$ , — 0,20,  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$  — 1,33,  $G(\mathbf{r}_c)$  и  $V(\mathbf{r}_c)$  — 0,127 и -0,143 соответственно. Близкие к этим величины были получены и для связей Mg—O и Al—H в  $\text{MgO}(^1\Sigma^+)$  и  $\text{AlH}(^1\Sigma^+)$  [28].

Совсем иные величины топологических параметров характерны для связей С—О. Электронная плотность  $\rho(\mathbf{r}_c)$  в критических точках (3, -1) этих связей в 2—3 раза больше аналогичных величин для связей Al—O, а значения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  — отри-

Т а б л и ц а 2

## Топологические характеристики связей алюминия в исследованных молекулах алюмоксанов

Связь	Длина связей, $\lambda_{\text{выч.}}$	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	Собственные значения гессиана $\rho(r_c)$				Вклад кинетической энергии		$V^e(r_c)$	$E^e(r_c)$
				$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$G(r_c)$	$G(r_c)/\rho(r_c)$		
Триметоксиалюминий											
Al—O	1,684	0,1064	0,8771	-0,2160	-0,1956	1,2888	0,1598	0,2259	2,1231	-0,2325	-0,0066
O—C	1,409	0,2524	-0,4052	-0,5023	-0,4961	0,5932	0,8415	0,2788	1,1045	-0,6569	-0,3781
Три( <i>трет</i> -бутокси)алюминий											
Al—O	1,702	0,1051	0,8552	-0,2109	-0,1910	1,2572	0,1598	0,2206	2,0989	-0,2219	-0,0013
O—C	1,433	0,2413	-0,4019	-0,4585	-0,4538	0,5104	0,8937	0,2544	1,0543	-0,6093	-0,3549
Три(трихлорметокси)алюминий											
Al—O	1,702	0,1004	0,8230	-0,2021	-0,1864	1,2115	0,1603	0,2095	2,0866	-0,2132	-0,0037
O—C	1,332	0,2864	-0,9595	-0,6559	-0,6536	0,3500	1,8707	0,1945	0,6791	-0,6289	-0,4344
Три(триформетокси)алюминий											
Al—O	1,699	0,1029	0,8537	-0,2092	-0,1948	1,2578	0,1606	0,2174	2,113	-0,2214	-0,0037
O—C	1,335	0,3317	-1,0620	-0,9029	-0,9026	0,7434	1,2143	0,3053	0,9205	-0,8761	-0,5708
Трифеноксиалюминий											
Al—O	1,687	0,1070	0,8996	-0,2190	-0,1990	1,3178	0,1586	0,2307	2,1561	-0,2365	-0,0058
O—C	1,362	0,2813	-0,3441	-0,6499	-0,6195	0,9254	0,6859	0,3563	1,2667	-0,7986	-0,4423
Диметокси(метил)алюминий											
Al—O	1,703	0,1042	0,8591	-0,2114	-0,1900	1,2605	0,1592	0,2202	2,1132	-0,2255	-0,0053
O—C	1,409	0,2539	-0,4239	-0,5059	-0,5031	0,5851	0,8622	0,2771	1,0914	-0,6601	-0,3830
Al—C	1,947	0,0907	0,2944	-0,1338	-0,1239	0,5521	0,2333	0,1080	1,1907	-0,1424	-0,0344
Диметилметоксиалюминий											
Al—O	1,713	0,0998	0,8228	-0,1993	-0,1819	1,2041	0,1580	0,2089	2,0931	-0,2121	-0,0032
O—C	1,408	0,2571	-0,4561	-0,5215	-0,5142	0,5796	0,8934	0,2758	1,0727	-0,6656	-0,3898
Al—C	1,959	0,0892	0,2920	-0,1311	-0,1225	0,5456	0,2324	0,1061	1,1894	-0,1392	-0,0331
Диметоксифенилалюминий											
Al—O	1,696	0,1044	0,8631	-0,2102	-0,1910	1,2705	0,1578	0,2224	2,1302	-0,2275	-0,0051
O—C	1,405	0,2555	-0,3982	-0,5143	-0,5087	0,6248	0,8186	0,2878	1,1264	-0,6752	-0,3874
Al—C	1,949	0,0907	0,3258	-0,1421	-0,1263	0,5943	0,2258	0,1253	1,3815	-0,1575	-0,0322
Метоксифенилалюминий											
Al—O	1,706	0,1003	0,8390	-0,1985	-0,1835	1,2212	0,1564	0,2126	2,1196	-0,2155	-0,0029
O—C	1,403	0,2570	-0,3976	-0,5216	-0,5150	0,6389	0,8112	0,2916	1,1346	-0,6826	-0,3910
Al—C	1,955	0,0902	0,3236	-0,1402	-0,1243	0,5881	0,2248	0,1127	1,2500	-0,1445	-0,0318
Диметоксихлоралюминий											
Al—O	1,685	0,1074	0,9068	-0,2162	-0,1966	1,3197	0,1563	0,2326	2,1657	-0,2384	-0,0058
O—C	1,409	0,2508	-0,3477	-0,4973	-0,4894	0,6390	0,7720	0,2909	1,1598	-0,6688	-0,3778
Al—Cl	2,093	0,0755	0,3142	-0,1087	-0,1022	0,5252	0,2007	0,1000	1,3245	-0,3245	-0,0214
Метоксидихлоралюминий											
Al—O	1,678	0,1108	0,9326	-0,2221	-0,2032	1,3580	0,1991	0,2411	2,1759	-0,2490	-0,0079
O—C	1,416	0,2449	-0,3127	-0,4730	-0,4654	0,6257	0,7498	0,2870	1,2127	-0,6522	-0,3652
Al—Cl	2,092	0,0754	0,3143	-0,1066	-0,1014	0,5223	0,1991	0,0999	1,3249	-0,1212	-0,0213

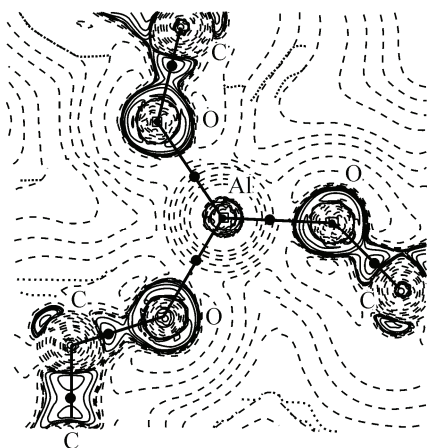


Рис. 2. Распределение лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r_c)$  молекулы три-(*трет*-бутокс)алюминия.

Сплошными линиями выделены области локальной концентрации электронной плотности, штриховыми — области локального разрежения электронной плотности. Черными кружками обозначены критические точки связей (3, -1)

цательны. Отношения  $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3$  всюду близки к единице или превышают эту величину. Общие плотности энергии  $E^c(r_c)$  в критических точках (3, -1) на два порядка больше аналогичных величин для связей Al—O. Но в то же время отношения  $G(r_c)/\rho(r_c)$  значительно отличаются от тех, которые характерны для ковалентных связей. Это происходит потому, что критические точки (3, -1) связей С—О сильно сдвинуты в сторону атомов углерода, где электронная плотность меньше, а подвижность электронов больше по сравнению с теми областями околоатомного пространства, которые примыкают к атому кислорода. Это очень хорошо видно на карте распределения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r_c)$  молекулы три(*трет*-бутокс)алюминия (рис. 2).

Лапласиан электронной плотности  $\nabla^2\rho(r_c)$  в критических точках (3, -1) связей Al—C и Al—O во всех исследованных молекулах положителен. Но величины его примерно вдвое меньше аналогичных параметров связей Al—O. Отношения собственных значений гессиана  $\rho(r_c)$  ( $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3$ ) в этих точках равны 0,2—0,3. Локальные плотности энергии  $E^c(r_c)$  в 3—5 раз больше тех, которые характерны для связей Al—O. По классификации Р. Бейдера подобная совокупность топологических параметров характерна для связей так называемого "промежуточного" типа.

Таким образом, полученные методом NBO выводы о характере связей Al—O, Al—C, Al—Cl и С—О в молекулах алюмоксанов очень хорошо подтверждаются результатами топологического исследования.

В заключение автор статьи хотел бы выразить благодарность А.А. Грановскому и его сотрудникам (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление программы PC GAMESS-Firefly, адаптированной для параллельных вычислений, руководству и сотрудникам Межведомственного суперкомпьютерного центра за предоставление вычислительных ресурсов центра, к.х.н. З.А. Стариковой (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова) за предоставление возможности использования последней версии Кембриджского банка структурных данных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнеев Н.Н. Химия и технология алюминийорганических соединений. — М.: Химия, 1979.
2. Толстиков Г.А., Юрьев В.П. Алюминийорганический синтез. — М.: Наука, 1979.
3. Металлорганические компоненты катализаторов. Сборник научных трудов. — М.: ГНИИХТЭОС/НИИ-ТЭХИМ, 1986.
4. Харгиттаи М., Харгиттаи И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. — М.: Мир, 1978.
5. Турова Н.Я., Козунов В.Я., Яновский А.И. // Координац. химия. — 1978. — **4**, № 1. — С 1517 — 1552.
6. Яновский А.И., Козунов В.Я., Турова Н.Я. // Докл. АН СССР. Сер. хим. — 1979. — **244**, № 1. — С. 119 — 122.
7. Турова Н.Я., Козлова Н.И., Яновский А.И. // Координац. химия. — 1980. — **6**, № 2. — С. 221 — 230.
8. Бочкарев В.Н., Белоконов А.И., Хромых Н.Н. Тез. докл. III Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. — Уфа: Институт химии Башкирского филиала АН СССР, 1985. — Ч.1, С. 48 — 51.
9. Mason M.R., Smith J.M., Bott K.L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — **115**. — P. 4971 — 4984.
10. Алексеев Н.В., Абронин И.А., Корнеев Н.Н., Чернышев Е.А. // Журн. хим. физики. — 1996. — **15**, № 2. — С. 225 — 230.
11. Granovsky A.A. // GAMESS Firefly version 7.1.G. <http://www/classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
12. Biegler-Koning F.W., Bader R.F., Tang T.H. // J. Comput. Chem. — 1982. — **3**. — P. 317 — 321.

13. *Popelier P.L.A.* // *Comput. Phys. Commun.* – 1996. – **93**. – P. 212 – 223. *Popelier P.L.A.* // *MOR PHY 98: A Topological Analysis Program*, UMIST, England, EU, 1998.
14. *Cambridge Structural Database*, release 2011, version 5.33.
15. *Shreve A.P., Mulhaupt R., Fultz W., Calabrese J.C., Robbins W., Ittel S.D.* // *Organometallics.* – 1988. – **7**. – P. 40 – 46.
16. *Benn R., Janssen E., Lehmkuhl H., Rufinska A., Angermund K., Betz P., Goddard R., Kruger C.* // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – **411**. – P. 37 – 45.
17. *Healy M.D., Barron A.R.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1992. – **31**. – P. 921
18. *Healy M.D., Mason M.R., Gravelle P.W., Bott S.G., Barron A.R.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1993. – P. 441 – 449.
19. *Clegg W., Lamb E., Liddle S.T., Snaith R., Wheatley A.E.H.* // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – **573**. – P. 305 – 308.
20. *Oishi M., Yamamoto H.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2001. – **74**. – P. 1445.
21. *Guangcai Bai, Roesky H.W., Jiyang Li, Noltemeyer M., Schmidt H.-G.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – **42**. – P. 5502 – 5507.
22. *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base*, Release 15a, April 2010, NIST Standard Reference Database 101.
23. *Huber K.P., Herzberg G.* *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co, 1979.
24. *Irikura K.K.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2007. – **36**, № 2. – P. 389 – 396.
25. *Haaland A.* In: *Stereochemical Application of Gas-phase Electron Diffraction* / Eds. I. Hargittai, M. Hargittai – N. Y.: VCH Publishers Inc., 1988. – V.2. – P. 325 – 383.
26. *Blom K., Haaland A.* // *J. Mol. Struct.* – 1985. – **6**. – P. 25 – 27.
27. *Бейдеп P.* *Атомы в молекулах. Квантовая теория.* – М.: Мир, 2001. – С. 357 – 363.
28. *Weinhold F.* *Natural Bond Orbital Methods.* In: *Encyclopedia of Computational Chemistry* / Eds. P.v.R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer, P.R. Schreiner – UK: John Wiley & Sons, Chichester, 1998. Vol. 3. – P. 1792 – 1811.