

УДК 541.64,544.62

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ВИНИЛАДАМАНТАНА В РЕЗУЛЬТАТЕ ИОННОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ АДАМАНТАНА ЭТИЛЕНОМ

© 2024 г. Н.И. Баранов^{а, *}, Е.И. Багрий^б, Р.Е. Сафир^а, А.Г. Чередниченко^а, К.В. Боженко^а,
А.Л. Максимов^б

^аРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198, Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

*e-mail: 1042182094@rudn.ru

Поступила в редакцию 16.11.2022

После доработки 12.08.2023

Принята к публикации 14.08.2023

Рассмотрен многостадийный процесс образования виниладамантана ионным алкилированием адамантана этиленом при использовании хлорида алюминия в качестве катализатора. Особенность ионного алкилирования адамантана олефинами заключается в образовании непредельных производных наряду с предельными. Квантово-химическими методами исследованы кинетические и термодинамические параметры соответствующих элементарных актов химических реакций, проведен сравнительный анализ особенностей реакции получения непредельных производных адамантана ионным алкилированием этиленом по сравнению с алкилированием пропиленом.

Ключевые слова: ненасыщенные адамантаны, виниладамантан, реакционная способность адамантанов, кислотный катализ, этилен, алкилирование адамантана.

DOI: 10.31857/S0044453724020099, EDN: RDBXAS

ВВЕДЕНИЕ

Адамантан представляет собой высокосимметричную структуру (тетраэдр, точечная группа симметрии T_d), которая повторяет решетку алмаза с sp^3 -гибридизованным атомом углерода и обладает уникальными свойствами, исследование которых является актуальной задачей. Особенно интересны непредельные производные адамантана. Наличие непредельной связи позволяет использовать их для синтеза перспективных полимеров [1], биологически активных соединений [2–4] и других практически важных материалов [5]. В настоящее время углеводороды на основе адамантана широко применяются в фармацевтике, для производства термостабильных и энергоемких топлив, масел, катализаторов, а также для синтеза объемных полимеров алмазоподобного строения (диамондоидов) [6, 7].

Наибольшее внимание исследователей привлекают производные адамантана, содержащие двойную связь в боковой цепи. Среди углеводородов этого типа особый интерес представляет виниладамантан [8, 9].

Среди известных в настоящее время методов получения виниладамантана можно выделить следующие:

1) взаимодействие адамантан-1-карбальдегида со смесью йодида метилтрифенилфосфония и бис(триметилсилил)амида лития в среде тетрагидрофурана [10];

2) реакция ацетиленов с оксимом 1-ацетиладамантана в среде NaOH/DMSO, где в качестве продуктов также образуются 1-ацетиладамантан, адамантан и 2-(1-адамантил)пиррол [11];

3) многостадийные синтезы из адамантанкарбоновой или адамантилуксусной кислоты [12];

4) перегруппировка адамантан-1-илметилкетона в окислительно-восстановительной системе Zn/ZrCl₄ (главный продукт реакции) [13].

Другие примеры синтеза производных виниладамантана, а также полимеров на их основе рассмотрены в [1, 14, 15].

Ранее уже были опубликованы работы, в которых методами квантовой химии с использованием функционала электронной плотности V3LYP изучались механизмы образования непредельных производных при ионном алкилировании адамантана изобутиленом [16] и пропиленом [17] в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора. Также представляет интерес исследование взаимодействия адамантана с другими олефинами.

В работе представлены результаты теоретического моделирования реакции образования виниладамантана при алкилировании адамантана этиленом. Для проведения сравнительного анализа важно изучение особенностей образования непредельных продуктов присоединения алкенов к адамантану в ряду этилен – пропилен – бутилен. Продукты данных химических реакций могут использоваться в дальнейшем в реакциях полимеризации с целью получения новых материалов. При этом стоит подчеркнуть, что в настоящий момент примеры квантово-химического исследования реакций образования и дальнейших превращений непредельных производных адамантана отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты с полной оптимизацией геометрии и анализ колебаний в нормальных координатах были выполнены в программе Gamess (US) [18] в приближении V3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с использованием дисперсионных поправок Grimme [19] для детального учета межмолекулярных взаимодействий. Получены и описаны как геометрические параметры реагентов, продуктов и переходных состояний элементарных стадий, так и их электронное строение. Расчет частот был выполнен в приближении гармонического осциллятора без учета ангармоничности. Доказательством того, что найденная структура относится к энергетическому минимуму, являлось отсутствие мнимых гармонических частот. Метод внутренней координаты реакции (IRC – intrinsic reaction coordinate) использовался для

Таблица 1. Полные электронно-ядерные энергии ($E_{\text{полн}}$) при 0 К рассчитанных молекул в приближении V3LYP-D3(BJ)/6-311++G** в атомных единицах (а.е., 1 а.е. = 627.51 ккал/моль), AdH – адамантан (C₁₀H₁₆), Ad⁺ – третичный адамантилкатион (C₁₀H₁₅⁺)

Молекула	$E_{\text{полн}}$, а.е.
AdH	-390.59939
Ad ⁺	-389.70989
H ₂	-1.17296
AlCl ₄ ⁻	-2083.46507
AlCl ₃ • HCl	-2083.88937
C ₂ H ₄	-78.56132
Ad-CH=CH ₂	-467.97135
Ad-CH ₂ -CH ₂ -AlCl ₄	-2551.90709
Ad-CH ₂ -CH ₂ -AlCl ₄ '	-2551.90691
Ad-CH ₂ -CH ₂ -AlCl ₄ ''	-2551.90636
Ad-CH ⁺ -CH ₃ • AlCl ₄ ⁻	-2551.88486

подтверждения соответствия переходного состояния определенной реакции. Расчет потенциальных кривых (ПК) выполнялся при изменении координаты реакции с шагом 0.1 Å и оптимизацией всех остальных структурных параметров реакционной системы. Визуализация результатов выполнена в программе Chemcraft [20].

В качестве катализатора рассмотрен хлорид алюминия в следующих формах: AlCl₃ • HCl и AlCl₄⁻. Значение параметра $\Delta E_{\text{полн}}$ было использовано для демонстрации разницы полных электронно-ядерных энергий при 0 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полные электронно-ядерные энергии рассчитанных систем приведены в табл. 1, а рассмотренные реакции и соответствующие им тепловые эффекты – в табл. 2. Реакция образования 1-виниладамантана является эндотермической, значение теплового эффекта составляет 10.3 ккал/моль (реакция 1 в табл. 2, здесь и далее в скобках указаны номера реакций из табл. 2). Алкилирование адамантана проходит через стадии, включающие взаимодействие этилена с третичным адамантилкатионом.

Геометрическая структура виниладамантана представлена на рис. 1.

Таблица 2. Тепловые эффекты изученных химических реакций в ккал/моль при 0 К

№	Реакция	$\Delta E_{\text{полн}}$, ккал/моль
1	$\text{AdH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$	10.3
2	$\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	-7.8
3	$\text{Ad}^+ + \text{AlCl}_4^- + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-78.1
4	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	14.0
5	$\text{Ad}-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	15.1
6	$\text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4$	-29.1
7	$\text{Ad}^+ + \text{AlCl}_4^- + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4''$	-106.7
8	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4'' \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	28.6
9	$\text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4'$	-29.0
10	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4' \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4$	-0.1

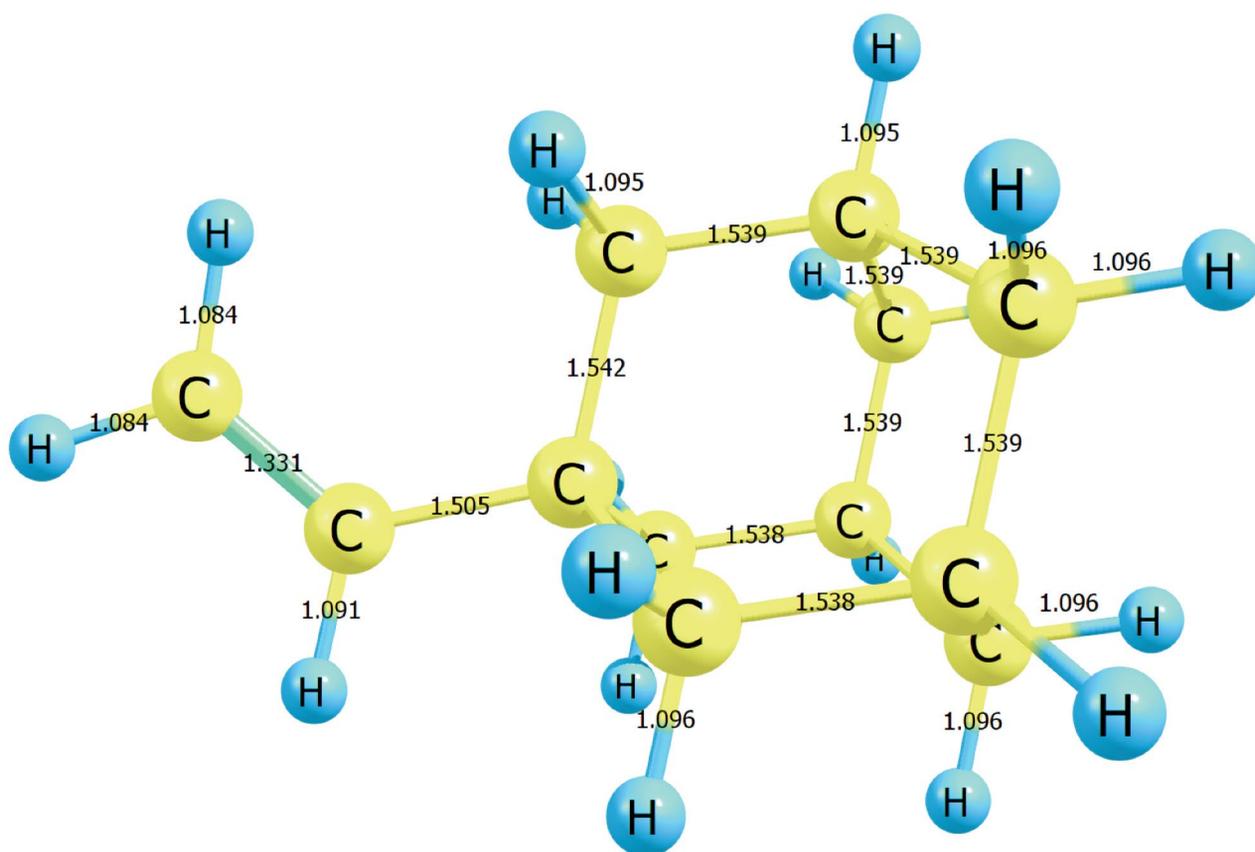


Рис. 1. Геометрическая структура 1-виниладамантиана. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

По аналогии с образованием 1-*n*-пропенила-дамантиана [17] был предложен следующий механизм образования винильного производного адамантана. В реакционной среде образуется и накапливается третичный адамантилкатион Ad^+ , добавление молекулы этилена приводит к образованию катиона вида $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$. В таком случае виниладамантиан образуется в результате отщепления протона. Данный

процесс протекает при использовании в качестве катализатора галогенидов алюминия, в том числе хлорида алюминия.

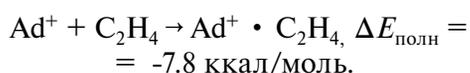
Устойчивый третичный адамантил-катион Ad^+ может образовываться в реакционной системе различными путями, в том числе за счет возможности передачи цепи по схеме $\text{X}^+ + \text{AdH} \rightarrow \text{XH} + \text{Ad}^+$.

Образование катиона при присоединении этилена к адамантану

С учетом результатов предыдущих исследований [16, 17] было сделано предположение, что взаимодействие олефина (в данном случае этилена) с адамантилкатионом должно приводить к образованию соответствующего катиона с формулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2^+$. В таком случае дальнейшее взаимодействие такой структуры с молекулой катализатора должно приводить к получению искомого продукта – виниладамантана. Тем не менее, как показали результаты нашего теоретического моделирования, в случае этилена реакция не идет в указанном направлении. Сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) выявило отсутствие минимума, соответствующего такой структуре. Удалось обнаружить только комплекс $\text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$, в котором расстояния между третичным атомом углерода в адамантане, имеющим положительный заряд, и этиленом составляют 2.85 и 2.82 Å. При расчете ПК в качестве координаты реакции использовали расстояние между третичным атомом углерода адамантана, несущим положительный заряд, и одним из атомов углерода этилена. Расстояние изменяли в пределах от 1.45 до 5.05 Å с шагом 0.1 Å. При каждом фиксированном значении R (C1–C2) оптимизировались все остальные структурные параметры. Как видно из рис. 2, процесс образования данного катиона протекает безбарьерно. При значении R (C1–C2) = 2.85 Å наблюдается минимум, соответствующий комплексу $\text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$.

На графике есть только один минимум, соответствующий указанному комплексу. Структура комплекса представлена на рис. 3.

Таким образом, уравнение реакции образования межмолекулярного комплекса можно представить в следующем виде (реакция 2):



В отличие от пропилена [17], катион в случае этилена не образуется. Предположительно это может быть связано с тем, что в случае этилена не удается так же эффективно, как с пропиленом, делокализовать положительный заряд. Для этого не хватает атомов углерода, которые занимали бы промежуточное положение между крайними атомами фрагмента алкена.

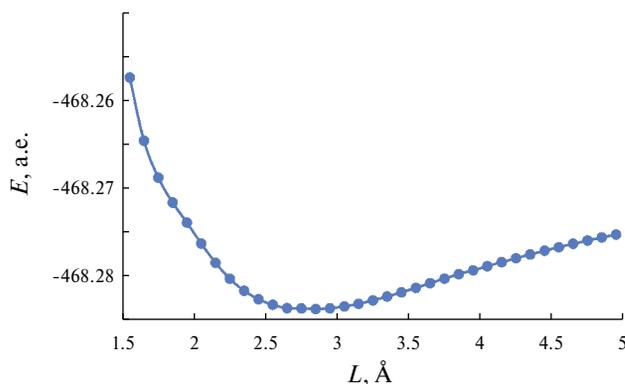
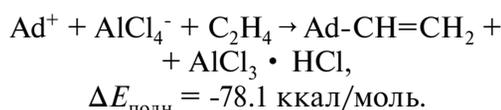


Рис. 2. Зависимость изменения потенциальной энергии (ПК) реакции $\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. Шаг сканирования – 0.1 Å.

Получение 1-виниладамантана

1-Виниладамантан может быть получен следующими способами.

1) Непосредственно из третичного адамантилкатиона, молекулы этилена и катализатора (реакция 3).



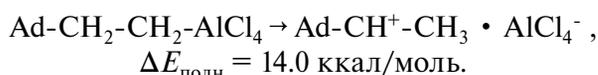
Таким образом, виниладамантан может образовываться в одну стадию из катиона Ad^+ и этилена без рассчитанной энергии активации.

2) Из молекулы с формулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ (рис. 4).

Стоит отметить, что данная атомно-молекулярная система является скорее молекулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$, нежели комплексом $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$ ввиду отсутствия стабильной формы катиона $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2^+$, как было показано выше.

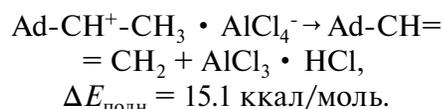
Из данной структуры алкен образуется в две стадии.

а) Перенос водорода к крайнему атому винилового фрагмента (реакция 4)



Данная реакция является эндотермической.

б) Перенос водорода на катализатор (реакция 5).



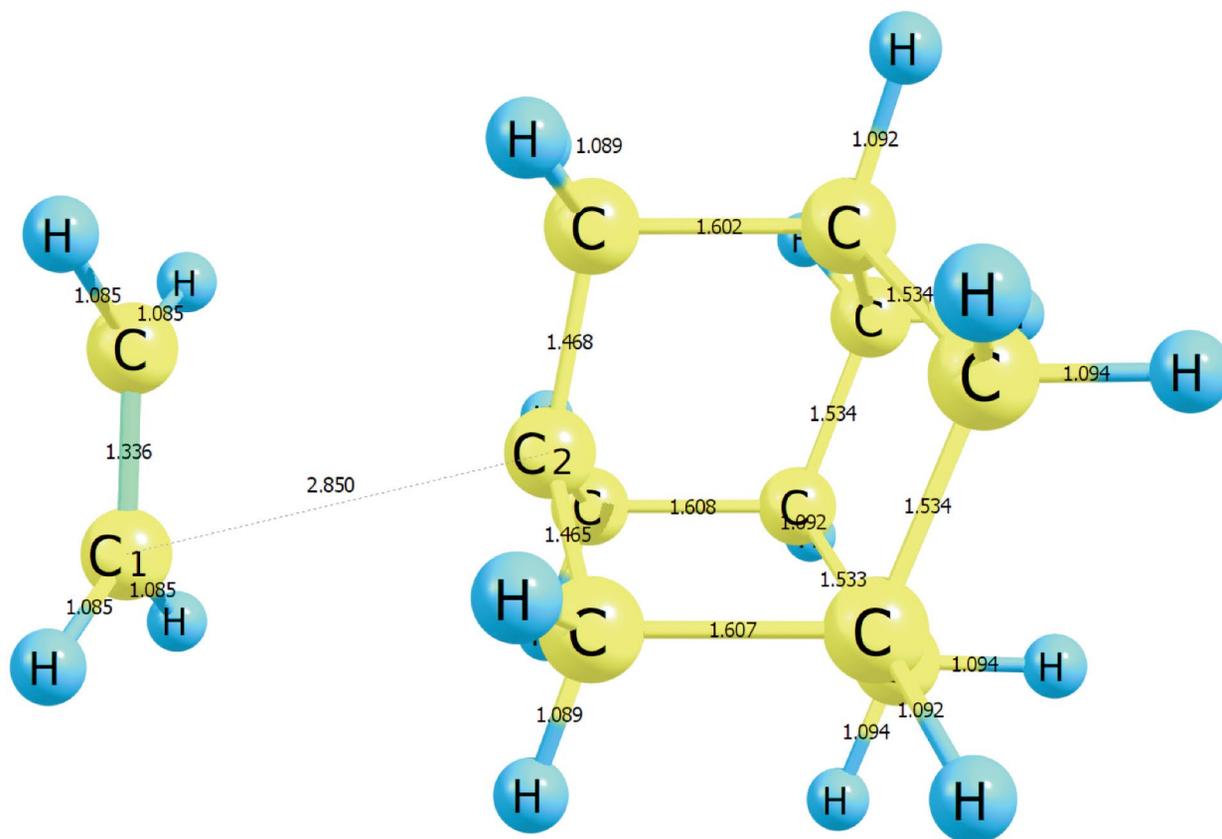


Рис. 3. Геометрическая структура комплекса $\text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

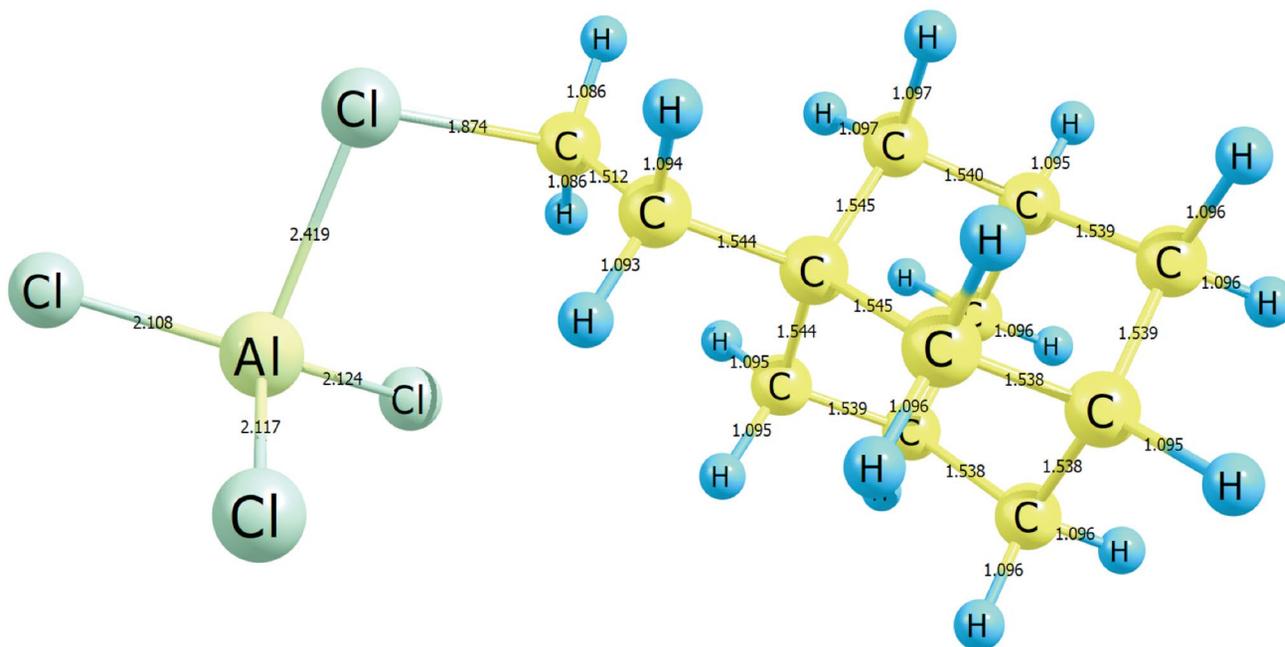


Рис. 4. Геометрическая структура $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

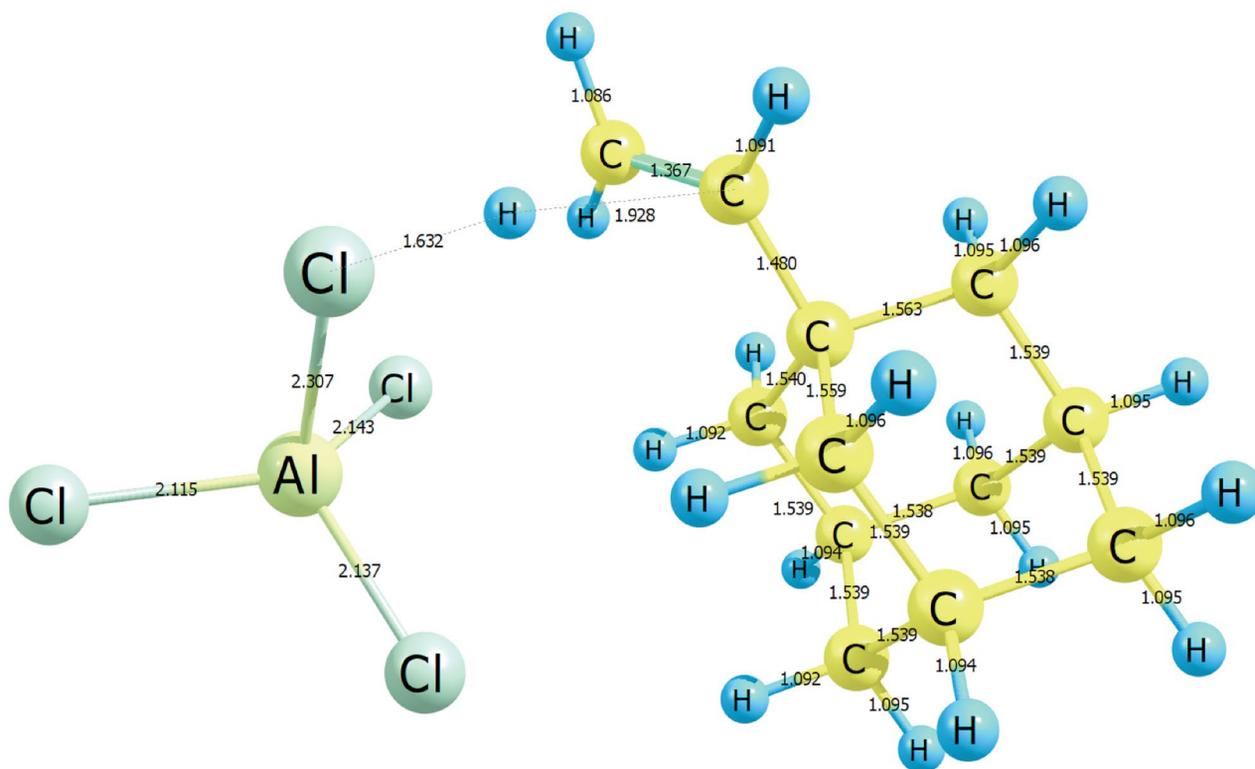


Рис. 5. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-CH}^+\text{-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH=CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

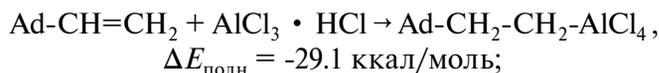
Энергия активации $E_{\text{акт}}$ данной стадии составляет 0.8 ккал/моль при 0 К.

Геометрии переходного состояния и реагентов данной реакции представлены на рис. 5, 6.

Как уже упоминалось ранее, при взаимодействии этилена с третичным адамантилкатионом никакого катиона не обнаруживается. Стоит указать, что в случае присоединения этилена в гипотетическом катионе $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2^+$ положительный заряд концентрировался бы на крайнем атоме углерода, в то время как при присоединении пропилена положительным зарядом обладает вторичный атом углерода, расположенный посередине пропилового фрагмента между углеродом, связанным непосредственно с адамантовым каркасом, и крайним углеродом. Таким образом, перенос протона происходит внутри данного катиона.

Сама молекула $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ может быть получена разными путями:

1) из виниладамантана (реакция б):



2) из изомера $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ (см. рис. 4, 7, 8).

При подробном рассмотрении этого процесса необходимо отметить некоторые моменты.

При сокращении расстояния между катализатором и этиленом образуется соединение с формулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ (рис. 7, надстрочный индекс примем для различия изомеров). Данный процесс является экзотермическим без рассчитанной энергии активации (реакция 7).

На второй стадии происходит перенос протона с адамантового фрагмента на катализатор с образованием 1-виниладамантана с тепловым эффектом $\Delta E_{\text{полн}} = 28.6$ ккал/моль (реакция 8).

Продукты реакции (виниладамантан и молекула катализатора в виде $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$) в дальнейшем могут опять вступить в химическую реакцию и образовать изомер $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$, который для отличия мы обозначим как $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4'$ (рис.8). Тепловой эффект данного процесса -29.0 ккал/моль (реакция 9).

Таким образом, в системе происходит циклическая реакция интермедиат – виниладамантан –

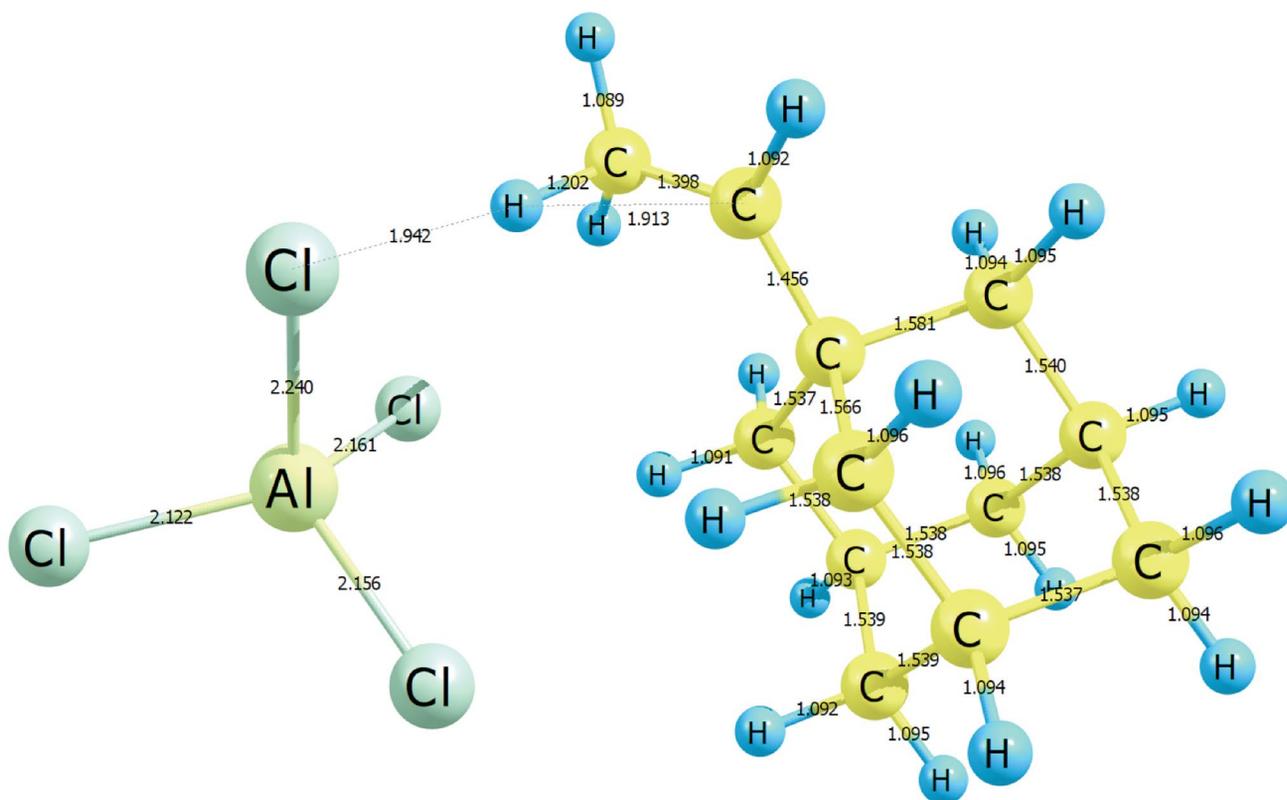


Рис. 6. Геометрическая структура реагентов реакции $\text{Ad-CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

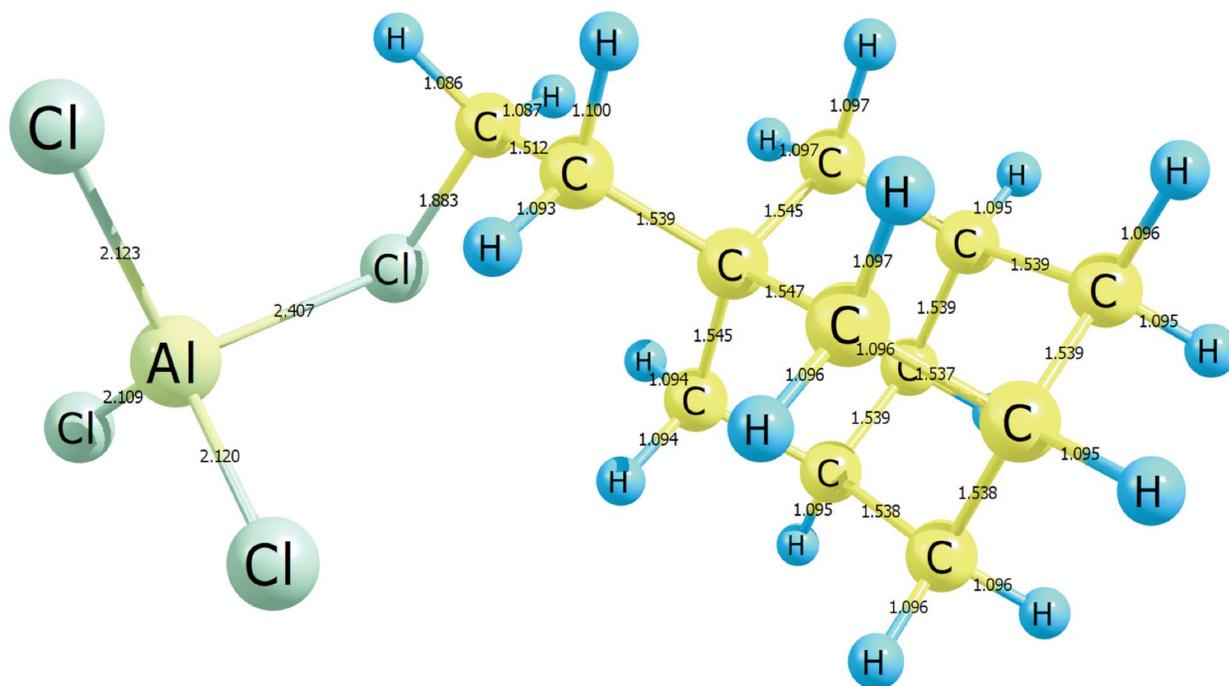


Рис. 7. Геометрическая структура $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4^-$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

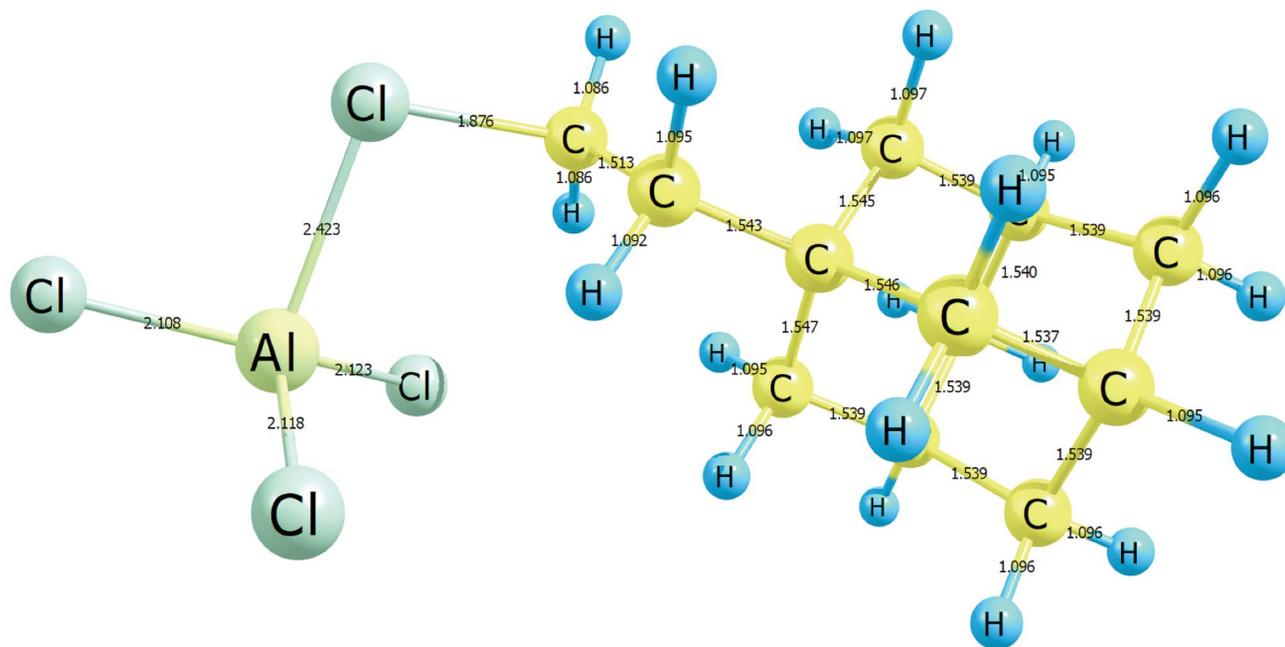
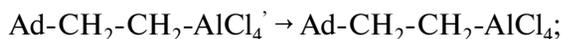


Рис. 8. Геометрическая структура Ad-CH₂-CH₂-AlCl₄'. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

интермедиат, где исследуемый интермедиат образует виниладамантан, который опять превращается в интермедиат.

Далее молекула Ad-CH₂-CH₂-AlCl₄' изомеризуется в структуру Ad-CH₂-CH₂-AlCl₄ (реакция 10).



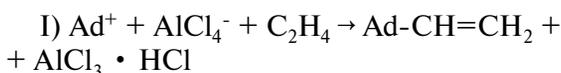
$$\Delta E_{\text{полн}} = -0.1 \text{ ккал/моль.}$$

При этом из структур с общей формулой Ad-CH₂-CH₂-AlCl₄ виниладамантан может образовываться двумя путями:

- одностадийно по синхронному механизму;
- в две стадии: переносом водорода (Ad-CH₂-CH₂-AlCl₄ → Ad-CH⁺-CH₃ + AlCl₄⁻) и образованием на второй стадии виниладамантана.

Можно сделать вывод, что образование 1-виниладамантана происходит легче, чем образование пропениладамантана: при увеличении углеводородного фрагмента алкена вероятность образования непредельных продуктов присоединения снижается.

Таким образом, процесс синтеза виниладамантана может быть представлен следующим образом:



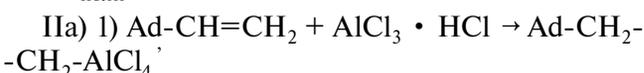
$$\Delta E_{\text{полн}} = -78.1 \text{ ккал/моль.}$$



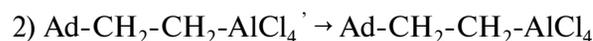
$$\Delta E_{\text{полн}} = -106.7 \text{ ккал/моль.}$$



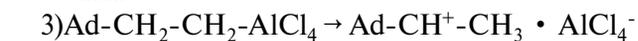
$$\Delta E_{\text{полн}} = 28.6 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta E_{\text{полн}} = -29.0 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta E_{\text{полн}} = -0.1 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta E_{\text{полн}} = 14.0 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta E_{\text{полн}} = 15.1 \text{ ккал/моль.}$$

Следует отметить отсутствие в настоящее время экспериментальных данных по алкилированию адамантана этиленом. Таким образом, проведенными расчетами показано, что при проведении эксперимента стоит ожидать более высокой доли виниладамантана по сравнению с аналогичными значениями для пропениладамантана.

Таким образом, в результате проведенных квантово-химических расчетов (приближение V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**) были изучены особенности механизмов каталитической реакции

образования 1-виниладамантана при ионном алкилировании адамантана этиленом. Взаимодействие этилена с адамантаном, приводящее к образованию 1-виниладамантана, протекает легче, чем аналогичная реакция с пропиленом. Такой результат подтверждает более ранние сведения о том, что с увеличением молекулярной массы олефинов выход непредельных производных адамантана снижается [8].

Виниладамантан образуется при ионном алкилировании адамантана несколькими способами:

- непосредственно в одну стадию из третичного адамантилкатиона;
- полученный виниладамантан частично участвует в генерировании $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$, из которого опять же образуется виниладамантан либо в одну, либо в две стадии.

Авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук, профессору кафедры прикладной информатики и теории вероятностей РУДН Кулябову Дмитрию Сергеевичу за помощь в проведении расчетов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Один из авторов, А.Л. Максимов, является членом редакционной коллегии «Журнала физической химии». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishizone T., Goseki R.* // Polym. J. 2018. V. 50. P. 805. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0081-3>.
2. *Muthyala R.S., Sheng S., Carlson K.E. et al.* // J. Med. Chem. 2003. V. 46. P. 1589. <https://doi.org/10.1021/jm0204800>.
3. *Min J., Guillen V.S., Sharma A. et al.* // Ibid. 2017. V. 60. P. 6321. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00585>.
4. *Miyashita K., Minagawa M., Ueda Y. et al.* // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 3361. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00216-2).
5. *Robello D.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 127. P. 96. <https://doi.org/10.1002/app.37802>.
6. *Xie J., Liu Y., Jia T. et al.* // Energy & Fuels. 2020. V. 34. P. 4516. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00442>.
7. *Tyborski C., Gillen R., Fokin A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 27082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07666>.
8. *Багрий Е.И.* Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
9. *Багрий Е.И., Соловьев В.Н., Носакова С.М. и др.* Способ получения виниладамантанов: А. с. 789472. 1980. СССР.
10. *Wright J.A., Gaunt M.J., Spencer J.B.* // Chemistry – A European Journal. 2006. V. 12. P. 949. <https://doi.org/10.1002/chem.200400644>.
11. *Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N.V. et al.* // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 4362. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.05.023>.
12. *Fokin A.A., Butova E.D., Barabash A.V. et al.* // Synth. Commun. 2013. V. 43. P. 1772. <https://doi.org/10.1080/00397911.2012.667491>.
13. *Demidov M.R., Osipov D.V., Korol'kov K.A. et al.* // Advanced Synthesis and Catalysis. 2021. V. 363. P. 3737. <https://doi.org/10.1002/adsc.202100261>.
14. *Weigel W.K., III, Dang H.T., Fecue A. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2022. V. 20. P. 10. <https://doi.org/10.1039/D1OB01916C>.
15. *Баранов Н.И., Багрий Е.И., Сафир Р.Е. и др.* // Нефтехимия. 2022. Т. 62. С. 181. <https://doi.org/10.31857/S0028242122020022>. [*Baranov N.I., Bagrii E.I., Safir R.E. et al.* // Pet. Chem. V. 62. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020153>]
16. *Багрий Е.И., Борисов Ю.А., Колбановский Ю.А. и др.* // Там же. 2019. Т. 59. С. 64. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010064>. [*Bagrii E.I., Borisov Y.A., Kolbanovskii Y.A. et al.* // Ibid. 2019. V. 59. P. 66. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010067>]
17. *Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И. и др.* // Там же. 2020. Т. 60. С. 644. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050044>. [*Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I. et al.* // Ibid. 2020. V. 60. P. 1033. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090042>]
18. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 154102. <https://doi.org/10.1063/5.0005188>.
19. *Shamov G.A., Budzelaar P.H.M., Schreckenbach G.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 477. <https://doi.org/10.1021/ct9005135>.
20. *Chemcraft* – графическая программа для визуализации квантово-химических расчетов. <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения 13.07.2022).