

УДК 544.1:544.258

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И СТРОЕНИЕ  
Н-КОМПЛЕКСОВ *n*-*n*-ПРОПИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ  
И *n*-*n*-ПРОПИЛОКСИ-*n*'-ЦИАНОБИФЕНИЛА****Н.И. Гиричева, М.С. Фёдоров, К.Е. Шпилевая, С.А. Сырбу, О.Ю. Дицина***Ивановский государственный университет, Россия*

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

*Статья поступила 22 февраля 2016 г.*

Изучены конформационные свойства молекул *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты, *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенила (метод DFT/B3LYP/сс-рVTZ), которые при образовании Н-комплексов способны проявлять жидкокристаллические свойства. Установлено, что молекула *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты имеет 16 конформеров, которые по величине относительных энергий можно разделить на четыре группы с относительными энергиями 0, 1,6, 6,5, 8,1 ккал/моль, а молекула *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенила — шесть конформеров с относительными энергиями 0 ккал/моль (два конформера,  $\varphi(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}-\text{C}-\text{C})=180^\circ$ ) и 1,6 ккал/моль (четыре конформера,  $\varphi(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}-\text{C}-\text{C})=64,4^\circ$ ). Во всех конформерах молекулы 3-АОЦБ фенильные кольца располагаются под углом  $35^\circ$  относительно друг друга. Конформация с плоским расположением двух колец имеет энергию на 1,5 ккал/моль выше. Определены барьеры внутреннего вращения различных групп и установлено, что структурная нежесткость молекул в основном определяется возможностью вращения фрагмента  $-\text{C}_2\text{H}_5$  вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ . Показано, что с ростом температуры существенно увеличиваются амплитуды колебаний заместителя  $-\text{OC}_3\text{H}_7$ , которые повышают вероятности переходов между конформерами. Установлено, что *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота и *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенил способны образовывать Н-комплексы с водородной связью средней силы. Рассмотрено два вида структурной организации Н-комплексов: линейная и ангулярная. В рамках НВО-анализа обсуждается близость энергий Н-комплексов разного строения, которая может являться причиной наличия двух жидкокристаллических субфаз Н-комплексов *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты и *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенила.

DOI: 10.15372/JSC20170102

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота, *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенил, квантово-химические расчеты, НВО-анализ, конформеры, амплитуды колебаний, Н-комплексы, водородная связь.

**ВВЕДЕНИЕ**

Последние десятилетия значительно возрос интерес исследователей к так называемым "мягким материалам" или наноматериалам второго поколения, для которых характерно проявление мезоморфных свойств. Одним из способов самоорганизации "мягких материалов" являются специфические межмолекулярные взаимодействия, к которым относится водородная связь (ВС). Химические свойства и фазовое поведение жидкокристаллических (ЖК) систем определяются двумя факторами: свойствами самих молекул, т.е. их формой и размером, а также

межмолекулярными взаимодействиями, которые влияют на макроскопическое поведение системы.

В данной работе рассмотрено строение и конформационные свойства *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты (3-АОБК) и *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенила (3-АОЦБ), а также Н-комплексов, образованных в результате их взаимодействия. 3-АОБК [ 1 ] является энантиотропным нематогеном (образует нематическую фазу как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения), в то время как 3-АОЦБ [ 2 ] относится к классу монотропных нематогенов (образует нематическую фазу только в режиме охлаждения). Следует отметить, что в режиме нагревания 3-АОЦБ ведет себя как немезоморфное соединение.

В системах мезоген—немезоген возможно образование Н-комплексов, которое понижает температуру перехода кристалл—мезофаза и расширяет область существования последней. Подобное поведение для рассматриваемой системы 3-АОБК—3-АОЦБ было установлено в работе [ 3 ] методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (свойства системы исследовались в режиме нагревания). Отмечено, что в нематической и в изотропной фазах эквимольная смесь компонентов 3-АОБК и 3-АОЦБ имеет наибольшее значение плотности среди всех исследуемых смесей.

Для подтверждения возможности образования Н-комплексов между 3-АОБК и 3-АОЦБ нами выполнено теоретическое исследование геометрического и электронного строения Н-комплексов состава 1:1 (3-АОБК:3-АОЦБ = 50:50 мол.%) и определение характеристик межмолекулярной ВС. Предварительно выполнен поиск всех возможных конформеров обеих молекул с целью анализа структурной нежесткости и выбора наиболее энергетически выгодных структур для моделирования Н-комплекса. Рассмотрено влияние температуры на ядерную динамику конформеров 3-АОБК и 3-АОЦБ и возможность трансформации ангулярной формы Н-комплекса в линейную.

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

При выполнении квантово-химических расчетов (пакет Gaussian-09 [ 4 ]) были использованы метод HF и метод DFT с функционалами B3LYP [ 5 ] и B97D [ 6 ] и с базисными наборами cc-pVTZ [ 7, 8 ], 6-311++G\*\* [ 9 ]. Для всех стационарных точек на поверхности потенциальной энергии молекул 3-АОБК, 3-АОЦБ и Н-комплексов 3-АОБК···3-АОЦБ выполнена полная оптимизация геометрических параметров и расчет частот колебаний. Для выяснения причин устойчивости ангулярной конфигурации Н-комплекса проведен NBO-анализ [ 10 ] распределения электронной плотности. Визуализация геометрических структур выполнена с помощью программы ChemCraft [ 11 ].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Конформационные свойства.** Для молекул 3-АОБК и 3-АОЦБ выполнен анализ конформационных свойств. Методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ рассчитаны потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) метильных, этильных, пропильных и пропилокси-фрагментов обеих молекул, а также ПФВВ групп —ОН и —СООН молекулы кислоты. На рис. 1 в качестве примера представлена ПФВВ группы —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> молекулы 3-АОБК. Установлено, что данная молекула имеет 16 конформеров, которые по величине относительных энергий можно разделить на четыре группы (с энергиями 0, 1,6, 6,5, 8,1 ккал/моль). На рис. 1 (внизу) показаны представители первых трех групп.

Несмотря на близость энергий конформеров **I** и **II** (см. рис. 1), величина  $\Delta G^0$  (298 К) для конформера **II** оказывается ниже в основном за счет разницы в колебательной составляющей энтропии.

Наибольшая структурная нежесткость молекулы 3-АОБК связана с заторможенным вращением метильных и этильных групп (высота барьеров ~3 ккал/моль, см. рис. 1). Кислотный фрагмент —СООН можно рассматривать как жесткий. Барьеры внутреннего вращения групп —ОН и —СООН составляют ~12 и ~8 ккал/моль соответственно, а энергия конформеров с открытой формой группы —СООН ( $\varphi(\text{H—O—C=O}) = 180^\circ$  конформер **IV**, см. рис. 1) более чем

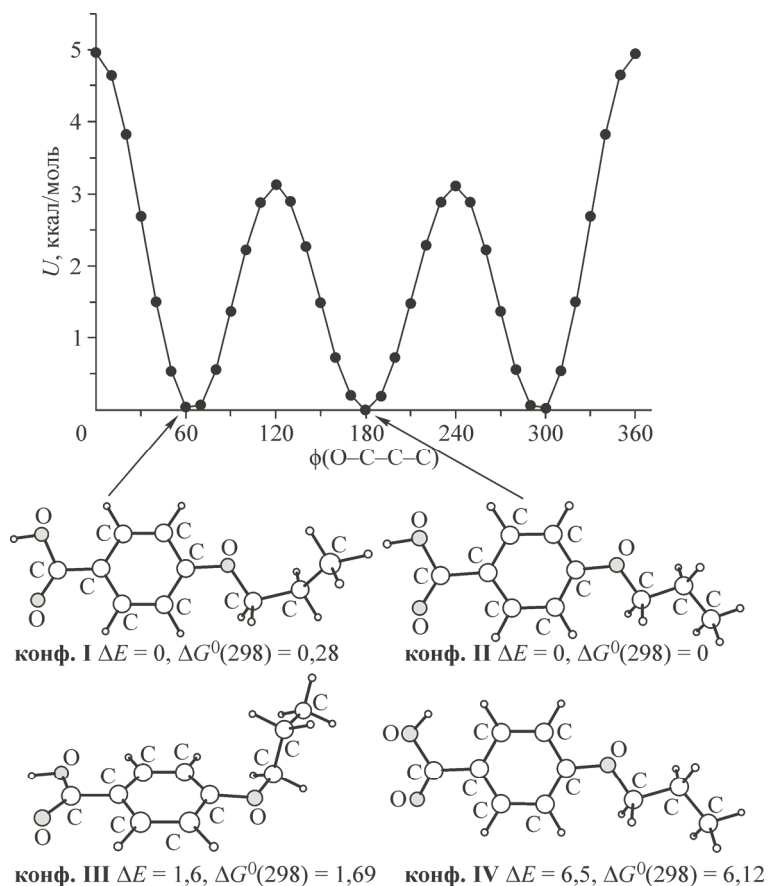


Рис. 1. ПФВВ группы  $—C_2H_5$  вокруг связи  $C—C$  (сверху). Четыре из шестнадцати конформеров молекулы 3-АОБК (снизу). Величины относительных энергий конформеров  $\Delta E$  и относительных энергий Гиббса  $\Delta G^0(298\text{ K})$  приведены в ккал/моль

на 6 ккал/моль выше энергии соответствующих конформеров с закрытой формой ( $\varphi(H—O—C=O) = 0^\circ$ , конформер II).

Молекула 3-АОЦБ имеет такой же заместитель  $—OC_3H_7$ , как и молекула 3-АОБК, и идентичные ПФВВ групп этого заместителя. Анализ ПФВВ, рассчитанных методом DFT/B3LYP/сс-рVTZ, выявил наличие у молекулы 3-АОЦБ шести конформеров с относительными энергиями 0 ккал/моль (два конформера,  $\varphi(C_{Ph}—O—C—C) = 180^\circ$ ) и 1,6 ккал/моль (четыре конформера,  $\varphi(C_{Ph}—O—C—C) = 64,4^\circ$ ).

Во всех конформерах молекулы 3-АОЦБ фенильные кольца располагаются под углом  $35^\circ$  относительно друг друга. Конформация с плоским расположением двух колец имеет энергию на 1,5 ккал/моль выше (рис. 2) и является седловой точкой первого порядка.

Таким образом, рассматриваемые молекулы обладают конформационным многообразием, и относительно невысокие барьеры конформационных переходов могут быть причиной фазовых переходов соответствующих соединений и их Н-комплексов.

**Геометрические параметры конформеров 3-АОБК и 3-АОЦБ. Амплитуды колебаний.** На рис. 3 показаны длины связей в двух наиболее устойчивых конформерах 3-АОБК и 3-АОЦБ.

Как видно из рис. 3, заместитель  $—OC_3H_7$  ( $—R$ ) имеет одинаковые геометрические параметры в сходных конформерах 3-АОБК и 3-АОЦБ. Более того, длины связей в заместителе остаются практически неизменными и в различных конформерах этих молекул. Однако амплитуды колебаний фрагмента  $—OC_3H_7$  относительно жесткой части молекулы сильно зависят не только от температуры, но и от его конформации.

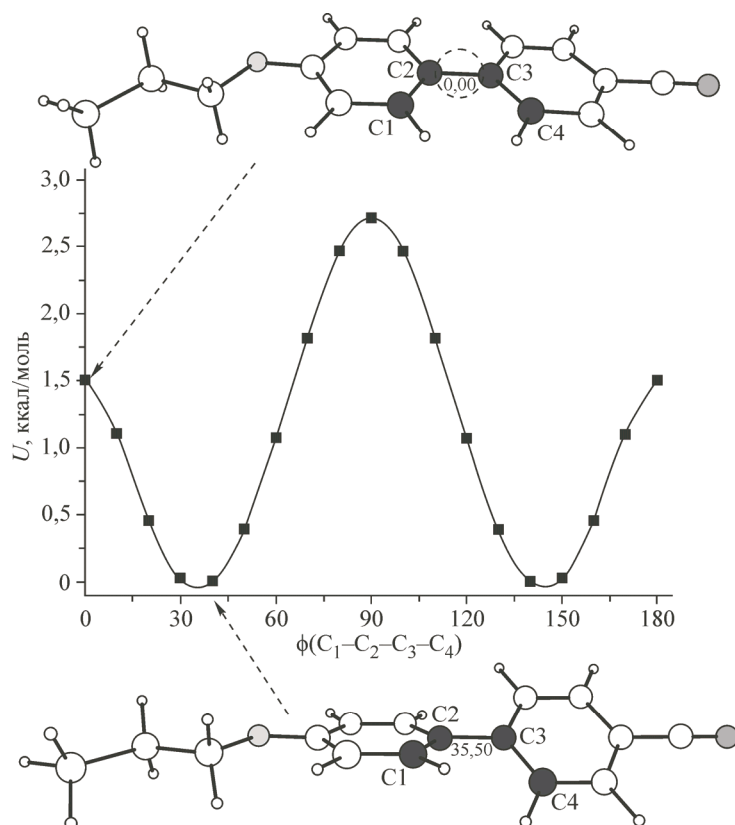


Рис. 2. ПФВВ фрагмента  $\text{—C}_6\text{H}_4\text{CN}$  вокруг связи  $\text{C—C}$  в молекуле 3-АОЦБ

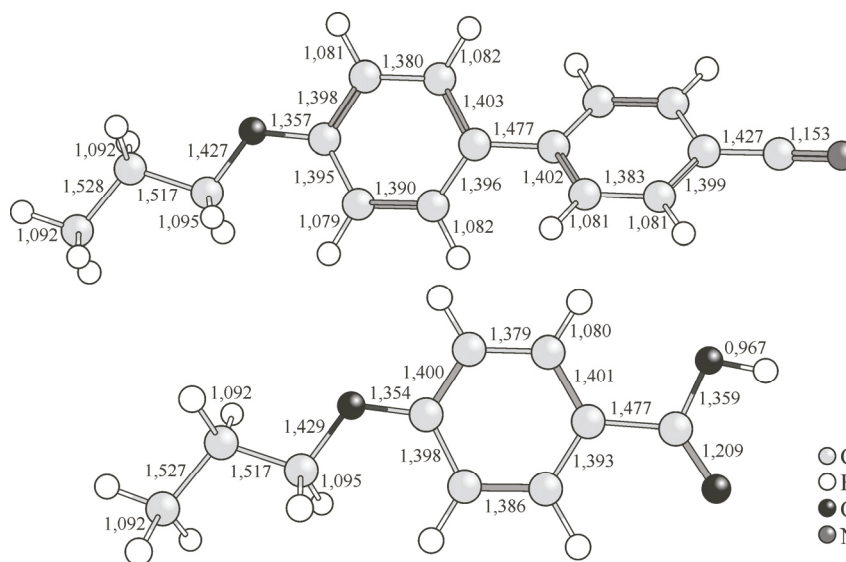


Рис. 3. Длины связей в наиболее устойчивых конформерах 3-АОБК и 3-АОЦБ (DFT/B3LYP/cc-pVTZ)

Для рассмотрения влияния температуры на ядерную динамику конформеров нами рассчитаны амплитуды колебаний (АК) конформеров **I**, **II**, **III** молекулы 3-АОБК (см. рис. 1) при температурах 200, 380, 420 К. Для вычисления АК использована программа Shrink [ 12, 13 ] и силовое поле, найденное при расчете частот колебаний методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ.

В качестве примеров для сравнения выбраны АК пар атомов  $C_{Ph}(-R)\cdots O(=C)$ , относящихся к жесткой части молекулы и определяющих амплитуду смещений группы  $-COOH$  относительно фенильного фрагмента; атомов  $C(H_3)\cdots C_{Ph}(-R)$ , определяющих амплитуду смещений метильной группы относительно фенильного фрагмента, и атомов  $C(H_3)\cdots O(-H)$  между метильной группой заместителя и кислотной группой.

Отмечено, что амплитуды колебаний жесткой части молекулы близки в трех конформерах и в меньшей степени изменяется с ростом температуры. Например, амплитуда колебания  $C_{Ph}(-R)\cdots O(=C)$  изменяется от 0,073 до 0,096 Å при изменении температуры от 200 до 420 К.

Амплитуды колебаний заместителя R относительно фенильного фрагмента  $C(H_3)\cdots C_{Ph}(-R)$  зависят от формы конформера и, как видно из табл. 1, увеличиваются при переходе от конформера II с плоским строением углеродного остова в заместителе к конформерам I и III с неплоским строением остова (см. рис. 1). Еще более сильные различия наблюдаются в амплитудах колебаний  $C(H_3)\cdots O(-H)$  между атомами  $C(H_3)$  метильной группы и атомом O карбоксильной группы.

Таким образом, с ростом температуры повышается не только вероятность перехода от конформера II (плоский остов  $-OC_3H_7$ ) к конформерам I или III, но и существенно увеличиваются амплитуды колебаний заместителя  $-R$ , что приводит к росту взаимной разупорядоченности структурных единиц системы и увеличению ее объема.

**Строение и энергетика Н-комплекса, образованного молекулами 3-АОБК и 3-АОЦБ.** Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной термомикроскопии установлено, что Н-комплекс состава 1:1, образованный молекулами 3-АОБК и 3-АОЦБ в температурном интервале от 92 до 112 °С, ширина которого достигает 20 °С, обладает нематической мезофазой, тогда как у индивидуального мезогена 3-АОБК интервал существования нематической фазы составляет всего 9 °С (нематическая мезофаза существует в диапазоне температур от 145 до 154 °С) [3]. Причиной увеличения температурного интервала существования мезофазы является образование ВС между 3-АОБК и 3-АОЦБ.

Заслуживает внимания еще один обнаруженный экспериментальный факт. И индивидуальный нематоген — 3-АОБК, и образованный им Н-комплекс имеют две нематических субфазы: низкотемпературную и высокотемпературную. Субфазы отличаются мезоморфными и физическими свойствами. Высокотемпературная нематическая субфаза образуется из низкотемпературной при фазовом переходе I рода. У 3-АОБК низкотемпературная нематическая субфаза существует в диапазоне температур от 145 до 150 °С, у Н-комплекса — в диапазоне температур от 92 до 100 °С. Высокотемпературная нематическая субфаза 3-АОБК существует в диапазоне температур от 150 до 154 °С, Н-комплекса — в диапазоне температур от 100 до 112 °С. Таким образом, при образовании Н-комплекса происходит расширение интервалов существования нематических субфаз и понижение температур их фазовых переходов.

Для моделирования Н-комплекса между молекулами 3-АОБК и 3-АОЦБ использовались их наиболее энергетически выгодные конформеры. Энергию комплексообразования определяли выражением:

$$\Delta E_{\text{комп}} = E_{A-B} - E_A - E_B,$$

где  $E_i$  — полная электронная энергия, соответствующая оптимальной геометрии каждого  $i$ -го участника реакции.

Т а б л и ц а 1

Амплитуды колебаний (Å) пар атомов в трех конформерах 3-АОБК при разных температурах, соответствующих кристаллическому (Cr), жидкокристаллическому (нематическому, N) состояниям, а также постоянно изотропной жидкости (I) системы 3-АОБК и 3-АОЦБ состава 1:1

T, K	$C(H_3)\cdots C_{Ph}(-R)$			$C(H_3)\cdots O(-H)$		
	II	I	III	II	I	III
200 Cr	0,076	0,136	0,121	0,104	0,212	0,300
380 N	0,093	0,180	0,160	0,139	0,290	0,415
420 I	0,097	0,189	0,168	0,146	0,305	0,437

Сравнение характеристик Н-комплекса, рассчитанных разными методами

Метод	$r(\text{O—H}), \text{Å}$	$r(\text{H}\cdots\text{N}), \text{Å}$	Угол O—H $\cdots$ N, град.	$\Delta E_{\text{комп}}, \text{ккал/моль}$
HF/6-311++G**	0,951	2,146	177,8	6,1
B97D/6-311++G**	0,986	1,908	178,0	8,0
B3LYP/6-311++G**	0,980	1,929	178,2	6,8
B3LYP/cc-pVTZ	0,980	1,924	178,7	7,2

Геометрические и энергетические характеристики Н-комплекса были рассчитаны методами DFT (B3LYP, B97D) и HF с базисным набором 6-311++G\*\* и cc-pVTZ (табл. 2).

По результатам разных методов энергия комплексообразования  $\Delta E_{\text{комп}}$  составила от 6 до 8 ккал/моль, что соответствует представлениям о водородной связи средней силы.

Кроме величин  $\Delta E_{\text{комп}}$ , методом DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом Гримма B97D и учетом дисперсионного взаимодействия рассчитана энергия межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E_{\text{ммв}}$ , представляющая разность оптимизированной энергии комплекса и энергий составляющих его молекул с их геометрией в комплексе. Для расчета последних использовали вариант SP (Single Point). Энергию взаимодействия между двумя молекулами рассчитывали по формуле:

$$\Delta E_{\text{ммв}} = E_{\text{A}\cdots\text{B}} - (E_{\text{A}}(\text{SP}) + E_{\text{B}}(\text{SP})).$$

Без учета поправки BSSE [ 14 ] она составила 8,61 ккал/моль, с ее учетом — 8,17 ккал/моль, т.е. для рассматриваемого комплекса различие в величинах  $\Delta E_{\text{комп}}$  (см. табл. 2) и  $\Delta E_{\text{ммв}}$  оказалось несущественным.

Образование межмолекулярной ВС сопровождается заметным изменением длин связей и валентных углов карбоксильной группы, в то время как аналогичные параметры ЦБ остаются практически неизменными. Строение Н-комплекса, которое получилось в результате полной оптимизации геометрических параметров, на первый взгляд кажется неожиданным, так как наиболее прочная водородная связь должна быть образована, когда неподеленная электронная пара атома азота будет лежать на одной линии со связью O—H. Однако из-за наличия взаимодействия неподеленной пары кислорода O(=C) и связи C—H (фенильного фрагмента 3-АОЦБ), этот комплекс приобретает ангулярное строение (рис. 4). Для определения энергетических затрат, которые требуются на получение линейного Н-комплекса из ангулярного, выполнено компьютерное моделирование линейного Н-комплекса (см. рис. 4), который был получен из ангу-

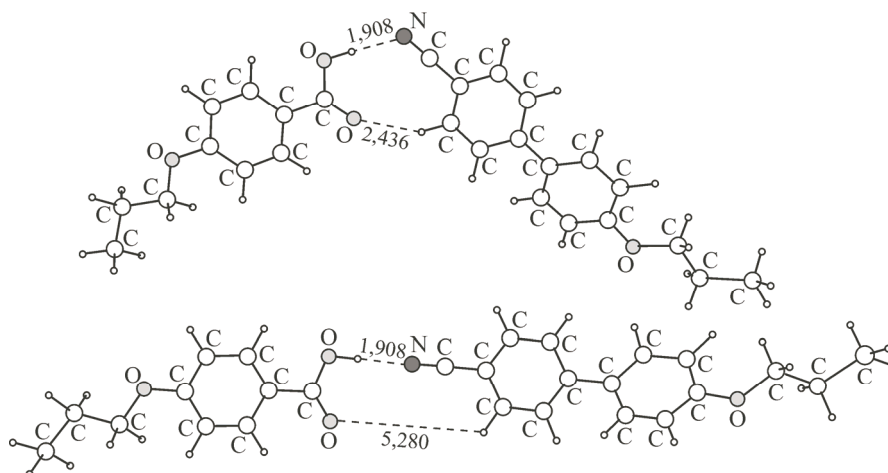


Рис. 4. Геометрическое строение ангулярного и линейного Н-комплекса, образованного молекулами 3-АОБК и 3-АОЦБ

Т а б л и ц а 3

Энергия донорно-акцепторного взаимодействия между орбиталями 3-АОБК и 3-АОЦБ в Н-комплексах по результатам НВО-анализа

Линейный Н-комплекс		Ангулярный Н-комплекс	
Взаимодействующие орбитали	$E_{д-а}$ , ккал/моль	Взаимодействующие орбитали	$E_{д-а}$ , ккал/моль
LP(N) $\rightarrow$ $\sigma^*(O-H)$	12,30	LP(N) $\rightarrow$ $\sigma^*(O-H)$	7,69
$\sigma(O-H) \rightarrow \sigma^*(N-C)$	0,46	$\pi(N-C) \rightarrow \sigma^*(O-H)$	2,60
		LP(O) $\rightarrow$ $\sigma^*(C-H)$	0,60
		$\sigma(O-H) \rightarrow \pi^*(N-C)$	0,77
$\Delta\Sigma$	12,8	$\Delta\Sigma$	11,7

лярного путем изменения величины торсионного угла  $\phi(O-H-N-C)$  до  $180^\circ$  и сохранения остальных внутримолекулярных параметров. При этом расстояние  $(C=O)\cdots H(C)$  увеличилось до  $5,280 \text{ \AA}$ . Рассчитана энергия линейного Н-комплекса, которая оказалась на  $1,8$  ккал/моль выше энергии ангулярного Н-комплекса.

Для выяснения причин столь малого различия энергии двух структур выполнен НВО-анализ распределения электронной плотности в Н-комплексах. Определена энергия донорно-акцепторного взаимодействия между орбиталями двух молекул, составляющих Н-комплекс (табл. 3).

В линейной форме Н-комплекса взаимодействие неподеленной электронной пары атома азота LP(N) с разрыхляющей естественной орбиталью  $\sigma^*(O-H)$  намного сильнее, чем в ангулярной форме Н-комплекса. Однако в ангулярной форме возникают дополнительные взаимодействия между связывающей  $\pi(N-C)$  орбиталью, расположенной в плоскости центральной части комплекса, и разрыхляющей орбиталью  $\sigma^*(O-H)$ , а также слабое взаимодействие неподеленной пары кислорода LP(O) связи  $C=O$  с разрыхляющей орбиталью  $\sigma^*(C-H)$  фенильного фрагмента 3-АОЦБ.

В результате суммарные энергии донорно-акцепторного взаимодействия в линейном и ангулярном Н-комплексах оказываются близки, и если учесть дополнительное электростатическое взаимодействие атома O (NPA заряд  $-0,641$ ) кислотной группы с атомом H (NPA заряд  $+0,250$ ) связи  $C-H$  3-АОЦБ, то ангулярный комплекс оказывается предпочтительнее линейного.

Как отмечено выше, основной причиной образования ангулярной формы комплекса является взаимодействие между орбиталями LP(O) и  $\sigma^*(C-H)$  (см. табл. 3). Энергия этого взаимодействия сопоставима с тепловой энергией  $RT$  при  $T = 300 \text{ K}$ . При температуре  $365 \text{ K}$  фазового перехода  $C \rightarrow N$  (кристалл—нематическая фаза) тепловая энергия превышает энергию рассматриваемого взаимодействия.

Расчеты амплитуд колебаний для комплекса 1:1 показали, что при устранении взаимодействия  $O\cdots H-C$  (исключения из списка внутренних колебательных координат координаты  $O\cdots H(C)$ ), амплитуда колебания между метильными группами 3-АОБК и 3-АОЦБ в Н-комплексе возрастает с  $2,24$  (при  $T = 300 \text{ K}$ , кристаллическая фаза) до  $4,78 \text{ \AA}$  (при  $T = 300 \text{ K}$ , нематическая фаза), т.е. за счет увеличения ядерной динамики строение комплекса может измениться от ангулярного до почти линейного (см. рис. 4). Возможно, отмеченная способность Н-комплекса изменять свою форму является одной из причин обнаружения двух нематических субфаз: низкотемпературной и высокотемпературной.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью квантово-химических методов определено строение и относительная устойчивость конформеров молекул 3-АОБК и 3-АОЦБ. Определены барьеры внутреннего вращения различных групп и установлено, что структурная нежесткость молекул в основном определяется возможностью вращения фрагмента  $-C_2H_5$ . Показано, что с ростом температуры существ-

венно увеличиваются амплитуды колебаний заместителя — $\text{OS}_3\text{N}_7$ , которые повышают вероятности переходов между конформерами, имеющими разные направления директора, разные величины и направления дипольных моментов. Это способствует росту взаимной разупорядоченности структурных единиц системы и увеличению ее объема при переходе в изотропножидкое состояние.

Установлено, что 3-АОБК и 3-АОЦБ способны образовывать Н-комплексы с водородной связью средней силы. Рассмотрены два вида структурной организации Н-комплексов: линейная и ангулярная. В рамках НВО-анализа обсуждается близость энергий Н-комплексов разного строения, которая может являться причиной наличия двух нематических субфаз.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sreehari Sastry S., Nageswara Rao C., Mallika K., Lakshminarayan S., Ha Sie Tiong.* // World J. Condens. Matter Phys. – 2013. – **3**. – P. 54 – 61.
2. *Chuvaev V.F., Rodnikova M.N., Kiselev M.R., Syrбу A.A., Syrбу S.A.* // Rus. J. Inorg. Chem. – 2009. – **54**, N 12. – P. 1969 – 1974.
3. *Сырбу С.А., Баранников В.П., Сырбу А.А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2010. – **4**, № 34. – С. 12 – 21.
4. *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 O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* // Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2009.
5. *Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H.* // Chem. Phys. Lett. – 1989. – **157**. – P. 200 – 206.
6. *Grimme S.* // J. Comp. Chem. – 2006. – **27**. – P. 1787 – 1799.
7. *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**. – P. 1007 – 1023.
8. *Woon D.E., Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 1358 – 1371.
9. *McLean A.D., Chandler G.S.* // J. Chem. Phys. – 1980. – **72**. – P. 5639 – 5648.
10. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. – 1988. – **88**. – P. 899 – 926.
11. Chemcraft Program – <http://www.chemcraftprog.com>.
12. *Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1985. – **121**. – P. 143 – 151.
13. *Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 67 – 72.
14. *Simon S., Duran M., Dannenberg J.J.* // J. Chem. Phys. – 1996. – **105**. – P. 11024 – 11031.