

УДК 544.163.2

ИЗУЧЕНИЕ ИНДУКТИВНОГО И СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТОВ
В НОРМАЛЬНЫХ СПИРТАХ

В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов

Тверской государственный университет, Россия
E-mail: turtsma@tversu.ru

Статья поступила 5 марта 2014 г.

С доработки — 10 июля 2014 г.

Методом V3LYP/6-311++G(3df,3pd) получено распределение электронной плотности ($\rho(r)$) *транс*- и *гош*-конформеров нормальных одноатомных спиртов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, при $n = 0\div 9$, и в рамках "квантовой теории атомов в молекуле" (QTAIM) количественно изучены индуктивный и стерический эффекты. На основании анализа $\rho(r)$ предложена аддитивная схема расчета экстенсивных свойств.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, спирты, индуктивный эффект, стерический эффект, электронная плотность, аддитивность, молекулярное моделирование, макроинкрементирование.

Кислородсодержащие соединения являются важнейшим классом органических веществ, участвующих в различных химических и биологических процессах. Оптимизация химических технологий и понимание механизмов реакций требует знания их физико-химических свойств. Известно, что наряду с волновой функцией, электронное строение (распределение электронной плотности $\rho(r)$) полностью определяет все индивидуальные свойства молекул [1]. Распределение $\rho(r)$ можно получить как экспериментально, так и методами квантовой механики [2]. Исследование внутренней структуры и внутримолекулярных взаимодействий требует выделить в полной $\rho(r)$ электронные плотности атомов Ω ($\rho_\Omega(r)$) и более крупных фрагментов R ($\rho_R(r)$). Подобное разбиение $\rho(r)$ с последующим анализом $\rho_\Omega(r)$ и $\rho_R(r)$ реализовано в "квантовой теории атомов в молекулах" (QTAIM) Р. Бейдера [3].

В рамках QTAIM $\rho(r)$ соединения M представляется в виде

$$\rho(r) = \sum_{R \in M} \rho_R(r) \quad \text{и} \quad \rho_R(r) = \sum_{\Omega \in R} \rho_\Omega(r), \quad (1)$$

и каждому фрагменту R ставятся в соответствие заряд ($q(R)$), объем ($V(R)$), энергия ($E(R)$) и другие электронные параметры. Связывая понятия классической теории строения с квантовыми наблюдаемыми, QTAIM является одним из основных инструментов поиска закономерностей в физической химии.

Сопоставление R в различных M посредством $q(R)$, $V(R)$ и $E(R)$ дает возможность находить в M переносимые фрагменты и, на основании этого, проводить параметризацию (2) парциальных свойств ($P(R)$), для которых неизвестны функционалы $\rho(r)$ и $\rho_R(r)$

$$P(R) = f(q, V, E). \quad (2)$$

Из переносимости R напрямую следует аддитивность $P(R)$

$$\rho(r) = \sum \rho_R(r) \Rightarrow P(M) = \sum_{R \in M} P(R). \quad (3)$$

То есть квантово-механическое рассмотрение $\rho(r)$ дает теоретическое обоснование феноменологическим аддитивным моделям [3—10]. Одновременно анализ распределения $\rho(r)$ позволяет выделить и изучить электронные эффекты заместителей — изменение $\rho_R(r)$ и $P(R)$ под действием окружения. Сопоставление параметров $\rho_R(r)$, например, $q(R)$, $V(R)$, $E(R)$, формально одинаковых фрагментов R в молекулах различных гомологических рядов позволяет ввести количественные меры для таких понятий, как связывание, дальность распространения индуктивного влияния и его затухание, электронодонорные и электроноакцепторные свойства, нуклеофильность и электрофильность, электроотрицательность [3—14].

Ранее электронное строение спиртов исследовалось в [15]. Были определены характеристики углеродных атомов в *транс*-конформерах, зависимость их свойств от положения в цепи, проведено сравнение с эфирами, альдегидами и кетонами. Однако известно, что молекулы данного гомологического ряда существуют в трех устойчивых конформациях *гош*[±] и *транс* [8, 16], полная электронная энергия которых близка (так называемый *гош*-эффект [17]). Это не нашло отражения в [15]. Поэтому в указанной работе не было проведено разделение взаимодействий на индуктивные и стерические, не рассмотрена связь электронных параметров с изомерией и не показан переход от квантовых соотношений к феноменологическим. В представленной статье в рамках QТАИМ количественно рассмотрены внутримолекулярные (индуктивные и стерические) взаимодействия в *гош*- и *транс*-конформерах нормальных спиртов, определена дальность взаимодействий, найдены переносимые фрагменты и их параметры и предложена схема расчета свойств методом макроинкрементирования.

РАСЧЕТЫ

Оптимизация строения *транс*- и *гош*-изомеров $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, при $n = 0 \div 9$, была проведена с помощью программы Gaussian 03 [18] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Характеристики Ω получены в программе AimAll [19]. Заряд $q(R)$, полная энергия $E(R)$ и объем $V(R)$ групп R , где $R = \text{CH}_3$, CH_2 , OH , найдены суммированием соответствующих величин Ω ($\Omega \in R$, табл. 1—3).

Т а б л и ц а 1

Заряды групп $q(R)$ в *транс*- (*t*) и *гош*- (*g*) конформерах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, где $R = \text{CH}_3$, CH_2 , OH (ат. ед.)

n	k	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	OH
0		0,545										-0,545
1	<i>t</i>	0,043									0,506	-0,550
	<i>g</i>	0,009									0,543	-0,552
2	<i>t</i>	-0,005	0,061								0,494	-0,551
	<i>g</i>	0,001	0,025								0,529	-0,553
3	<i>t</i>	-0,005	0,016							0,047	0,490	-0,550
	<i>g</i>	-0,004	0,020							0,010	0,528	-0,553
4	<i>t</i>	-0,013	0,024						0,001	0,048	0,492	-0,550
	<i>g</i>	-0,010	0,022						0,005	0,009	0,528	-0,553
5	<i>t</i>	-0,012	0,015					0,009	0,001	0,049	0,492	-0,550
	<i>g</i>	-0,012	0,016					0,006	0,004	0,010	0,528	-0,553
6	<i>t</i>	-0,014	0,016				0,001	0,008	0,001	0,048	0,492	-0,551
	<i>g</i>	-0,013	0,016				0,001	0,005	0,004	0,009	0,528	-0,553
7	<i>t</i>	-0,015	0,015			0,003	0,000	0,009	0,001	0,047	0,492	-0,551
	<i>g</i>	-0,014	0,016			0,002	0,001	0,006	0,004	0,009	0,527	-0,553
8	<i>t</i>	-0,015	0,016		0,000	0,001	0,000	0,008	0,000	0,047	0,492	-0,551
	<i>g</i>	-0,015	0,015		0,001	0,002	0,002	0,007	0,004	0,009	0,527	-0,553
9	<i>t</i>	-0,015	0,015	0,001	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,047	0,492	-0,551
	<i>g</i>	-0,015	0,015	0,001	0,001	0,002	0,002	0,007	0,004	0,009	0,527	-0,553

Т а б л и ц а 2

Объемы групп $V(R)$ и молекул V в транс- (*t*) и гош- (*g*) конформерах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$,
где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{OH}$ (Å^3)

<i>n</i>	<i>k</i>	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	OH	V
0		31,3										22,3	53,6
1	<i>t</i>	32,7										22,6	77,5
	<i>g</i>	32,9										22,3	77,5
2	<i>t</i>	33,0	23,3									22,5	100,9
	<i>g</i>	33,0	23,6									22,2	100,9
3	<i>t</i>	33,0	23,6							23,2	22,5	22,2	124,5
	<i>g</i>	33,0	23,6							23,4	22,2	22,2	124,4
4	<i>t</i>	33,1	23,6						23,5	23,1	22,5	22,2	147,9
	<i>g</i>	33,0	23,6						23,5	23,5	22,2	22,2	147,9
5	<i>t</i>	33,1	23,6				23,4	23,5	23,1	23,5	22,2	22,2	171,4
	<i>g</i>	33,0	23,6				23,5	23,5	23,4	22,2	22,2	22,2	171,4
6	<i>t</i>	33,1	23,6			23,5	23,5	23,5	23,1	22,5	22,2	22,2	194,9
	<i>g</i>	33,1	23,7			23,5	23,5	23,5	23,4	22,2	22,2	22,2	195,0
7	<i>t</i>	33,1	23,7		23,5	23,5	23,4	23,5	23,1	22,5	22,2	22,2	218,5
	<i>g</i>	33,1	23,7		23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	22,2	22,2	22,2	218,4
8	<i>t</i>	33,1	23,6		23,5	23,5	23,5	23,5	23,1	22,5	22,2	22,2	242,0
	<i>g</i>	33,1	23,7		23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	22,2	22,2	22,2	241,9
9	<i>t</i>	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,1	22,5	22,2	22,2	265,4
	<i>g</i>	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	22,2	22,2	22,2	265,4

Т а б л и ц а 3

Относительная (разностная) полная энергия групп $E(R)^*$ в транс- (*t*) и гош- (*g*)
конформерах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{OH}$ (кДж/моль)

<i>n</i>	<i>k</i>	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	OH
0		880										180
1	<i>t</i>	70									840	110
	<i>g</i>	40									840	100
2	<i>t</i>	60							80	780	70	70
	<i>g</i>	60							40	790	70	70
3	<i>t</i>	40	80							20	780	50
	<i>g</i>	40	80							-10	780	50
4	<i>t</i>	20	70						20	20	770	40
	<i>g</i>	20	60						30	-20	770	40
5	<i>t</i>	10	50					20	20	10	760	30
	<i>g</i>	10	50					20	20	-20	760	30
6	<i>t</i>	10	50			0	0	10	20	0	760	20
	<i>g</i>	10	50	0				10	20	-30	760	20
7	<i>t</i>	0	40			0	0	10	10	0	750	10
	<i>g</i>	0	40	0	0			10	10	-30	760	10
8	<i>t</i>	0	40	0	0	0	0	10	10	0	750	0
	<i>g</i>	0	40	0	0	0	0	10	10	-30	750	0
9	<i>t</i>	0	40	0	0	0	0	0	0	0	750	0
	<i>g</i>	0	40	0	0	0	0	0	10	-40	750	0

* За начало отсчета принята энергия стандартных групп.

Объемы групп рассчитаны численным интегрированием по атомным бассейнам, ограниченными межатомными поверхностями и изоповерхностью постоянной плотности $0,001$ ат. ед. (1 ат. ед. объема = $0,148 \text{ \AA}^3$). Для изученных молекул внутри выбранной изоповерхности находится более $99,5\%$ всего объема $\rho(r)$. Максимальная суммарная погрешность оценки $q(R)$ не превышала $1,0 \times 10^{-3}$ ат. ед. (1 ат. ед. заряда = $1,602 \times 10^{-19}$ Кл) и не более $1,0 \times 10^{-3}$ ат. ед. полной электронной энергии (1 ат. ед. энергии = $2625,5$ кДж/моль), что определило количество значащих цифр у $q(R)$, $V(R)$ и $E(R)$ в табл. 1—3.

Разброс в численных значениях $E(R)$ переносимых ("стандартных") групп всегда больше, чем погрешность QTAIM, равная $-\frac{1}{4} \Delta\rho(r)$ [15, 19, 20]. Аналогично, для рассмотренных нами молекул варьирование $E(R)$ происходит в диапазоне $\Delta E(R) \approx 0,003 \div 0,006$ ат. ед. (около 8 — 15 кДж/моль, что требует соответствующего округления $E(R)$). Более детальное рассмотрение [20] говорит в пользу того, что упомянутую погрешность $\Delta E(R)$ можно считать процедурной, не нарушающей переносимости R , однако несколько ограничивающей использование $E(R)$ в связи с округлением величины.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Анализ параметров $q(R)$, $V(R)$, $E(R)$ в спиртах (см. табл. 1—3) показал, что влияние концевой группы ОН распространяется на одну или две ближайших группы CH_2 в зависимости от конформации. В первых членах ряда (метанол, этанол, пропанол) происходит перекрытие воздействия CH_3 и ОН, и $q(R)$, $V(R)$ и $E(R)$ всех фрагментов в этих M различны. То есть такие атомные группировки являются уникальными (или непереносимыми), так как не содержат переносимых парциальных свойств $P(R)$. Эти молекулы должны быть исключены из обучающего множества при параметризации (2).

В длинных цепях (при $n > 3$) воздействие CH_3 и ОН на углеводородную цепь разделяется, тем самым появляется возможность изучить их возмущающую способность отдельно. В результате в этих молекулах (при $n > 3$), помимо переносимых атомных групп CH_3 , ОН и CH_2 , появляются частично переносимые ("возмущенные") фрагменты CH_2 , электронная плотность которых подвержена влиянию возмущающих центров (CH_3 и ОН). И хотя в классической теории они формально одинаковы (совпадают по геометрическому строению и валентному окружению), электронные параметры возмущенных групп отличаются от стандартных CH_2 , но обладают определенной переносимостью при учете их положения в цепи.

Рассмотрение табл. 1 и 2 показывает, что в *транс*-изомерах воздействие ОН распространяется на две группы CH_2 , и при изменении конформации от *транс* к *гош* это воздействие ослабевает. В *гош*-конформации возмущенным оказывается только один ближайший к ОН метилен. Объяснение данного явления можно дать в терминах классической теории строения, как индуктивный (электростатический) и стерический (механический, деформационный) эффекты. Из сопоставления $q(\text{CH}_2)$ и $V(\text{CH}_2)$ следует, что индуктивный эффект ОН распространяется на одну CH_2 -группу, а стерический эффект на две.

Индуктивный эффект ("стягивание" электронной плотности $\rho_R(r)$ от CH_2 к ОН) явно наблюдается в *гош*-изомерах (см. табл. 1). И хотя в остальной цепи наблюдается остаточное электростатическое влияние ОН, но, исходя из величины эффекта, им можно пренебречь. В *транс*- и *гош*-изомерах спиртов индуктивное влияние ОН должно быть примерно одинаковым, так как оно связано с ее электроотрицательностью и слабо зависит от конформации, в отличие от стерического, который более локализован и является следствием изменения структуры.

Стерический эффект гидроксильной группы возникает при повороте водорода в *транс*-положение и может интерпретироваться как "выдавливание" электронной плотности от второй (обозначена на рис. 1 и 2 звездочкой) на первую (ближайшую к ОН) группу CH_2 . Объем второй CH_2 уменьшается на $0,4 \text{ \AA}^3$, а первой увеличивается примерно на $0,3 \text{ \AA}^3$ с противоположным изменением заряда — уменьшение объема электронной плотности приводит к его увеличению

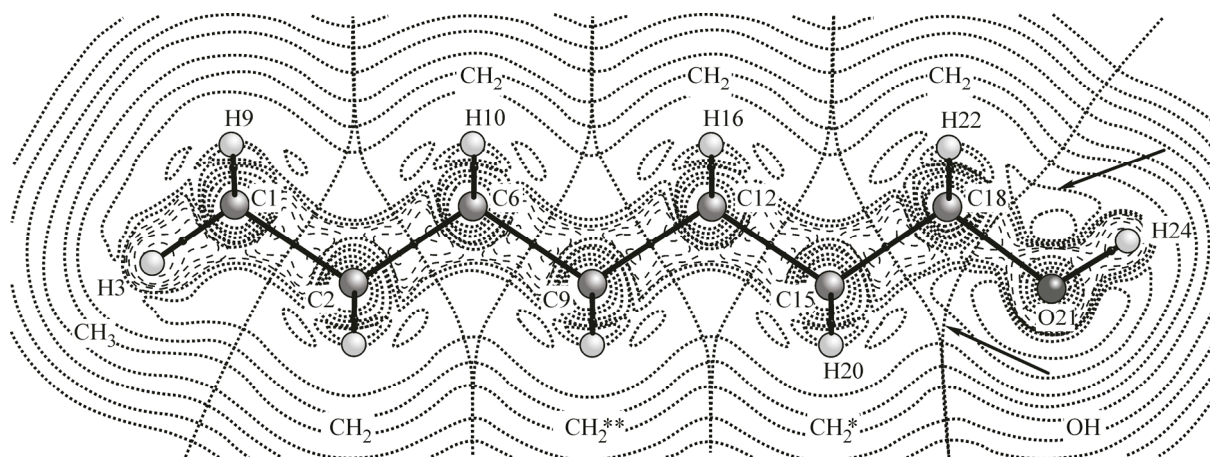


Рис. 1. Распределение лапласиана электронной плотности $\Delta\rho(r)$ в *транс*- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$.

Изображены границы групп. Области локального истощения $\rho(r)$ ($\Delta\rho(r) > 0$) обозначены сплошной линией, области локализации $\rho(r)$ ($\Delta\rho(r) < 0$) — штрихами. Стрелками указаны различия в $\Delta\rho(r)$ *транс*- и *гауш*-изомеров, возникшие в результате стерического взаимодействия групп. Звездочками обозначены группы, испытывающие стерическое воздействие

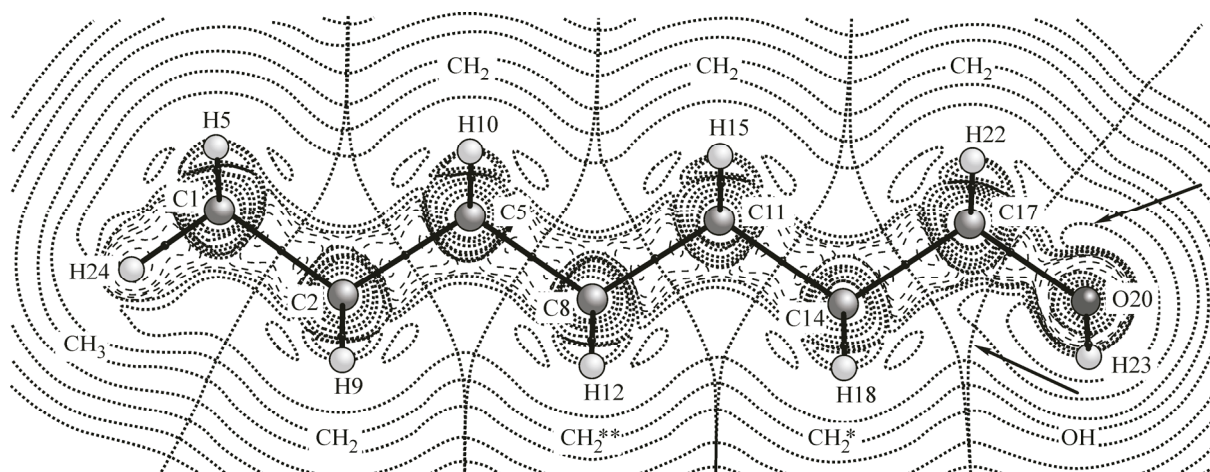


Рис. 2. Распределение лапласиана электронной плотности $\Delta\rho(r)$ в *гауш*- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$.

Изображены границы групп. Области локального истощения $\Delta\rho(r)$ ($\Delta\rho(r) > 0$) обозначены сплошной линией, области локализации ($\Delta\rho(r) < 0$) — штрихами. Стрелками указаны различия в $\Delta\rho(r)$ *транс*- и *гауш*-изомеров, возникшие в результате стерического и индуктивного взаимодействия групп. Звездочками обозначены группы, испытывающие стерическое воздействие

(за счет уменьшения отрицательного заряда $\rho_{\text{CH}_2}(r)$), и наоборот. При этом небольшая часть $\rho_{\text{OH}}(r)$ "перетекает" от гидроксогруппы на эти два метилена. То есть в результате деформации $\rho_{\text{OH}}(r)$ электростатическое влияние OH в *транс*-изомере даже несколько ослабевает; уменьшается не только абсолютная величина $q(\text{OH})$ — заряды более удаленных метиленов становятся равными нулю. С учетом сделанных огрублений все изменения $\rho(r)$ происходят внутри рассматриваемого фрагмента $R = \text{CH}_2\text{CH}_2$, заряд $q(R)$ увеличивается всего лишь на 2—3 ат. ед. при практически постоянном суммарном объеме (см. табл. 1 и 2).

Объем и заряд невозмущенных (стандартных) CH_3 , CH_2 , OH не зависят от конформации молекул, и их $P(R)$ являются переносимыми. Для OH такими величинами являются: $q(\text{OH}) = -0,55$ ат. ед. и $V(\text{OH}) = 22,2 \text{ \AA}^3$. Сравнение $q(R)$ этих групп дает качественную шкалу электро-

отрицательностей $\chi(R)$ в спиртах:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{OH}). \quad (4)$$

Более строгое рассмотрение показывает, что в *транс*- (и в определенной мере *гош*) изомерах третья по счету от ОН группа CH_2 остается не подверженной индуктивному влиянию — ее заряд и объем равны стандартной CH_2 (в пределах принятых погрешностей). Одновременно наблюдается незначительное изменение $\rho_{\text{CH}_2}(r)$ у четвертой по счету CH_2 (отмечена двумя звездочками на рис. 1 и 2), ее заряд немного увеличен, здесь еще прослеживается слабый стерический эффект. Исходя из величин q , V , E (см. табл. 1 и 2), этим эффектом в методе макроинкрементирования также можно пренебречь и считать эту CH_2 группу стандартной.

В табл. 3 представлены относительные (разностные) полные энергии $E(R)$ фрагментов. При сопоставлении $E(R)$ в разных гомологах спиртов нужно учитывать отклонение модуля вириального отношения от 2, приводящее к "колебаниям" энергии ($\Delta E(R)$) у соответствующих атомов и атомных группировок. Причем эти $\Delta E(R)$ превышают погрешность модели $-\frac{1}{4}\Delta\rho(r)$

и составляют около 15 кДж/моль, что требует округления $E(R)$ до десятков кДж/моль. На основании изложенного, удобнее рассматривать относительные энергии, началом отсчета которых выбирается $E(R)$ переносимой или "стандартной" группы (см. табл. 3), и выражать их в кДж/моль, так как эти разностные энергии находятся в пределах тысячных и десятитысячных долей ат. ед. Представленные в таком виде полные энергии позволяют сравнивать формально одинаковые R (с точки зрения классической теории) в гомологах с учетом указанной погрешности. Суммарное электростатическое и механическое воздействие повышает энергию ближайшего к ОН метилена примерно на 750 кДж/моль; в *гош*-конформации энергия следующей группы CH_2 отличается от стандартной на 30—40 кДж/моль. Если условно разделить воздействие ОН на метилены, то в принятом приближении индуктивное действие дестабилизирует CH_2 примерно на 30—40 кДж/моль, а стерическое на 700—750 кДж/моль.

Изменение электронной энергии возмущенных метиленов (до ~750 кДж/моль у ближайшего к ОН) связано с деформацией электронной плотности и изменением $V(\text{CH}_2)$ — перераспределением $\rho_R(r)$ между атомными бассейнами. Это составляет примерно 0,8 % от "стандартной" $E(\text{CH}_2)$. Однако так как индуктивное воздействие на CH_2 в изомерах предполагается одинаковым, различие в полных электронных энергиях изомеров определяется только стерическим эффектом. В результате разностная величина, определяющая положение изомеров на поверхности потенциальной энергии, оказывается небольшой (см. табл. 3) и близка к погрешности расчета. Поэтому сравнивать их относительные энергии, а также рассчитывать мольные доли в веществе можно только с учетом колебательного движения.

Проведенное рассмотрение электронных эффектов позволяет предложить схему фрагментирования — выделить в спиртах наименьшие фрагменты R , внутри которых локализовано возмущение (когда индуктивный и стерический эффекты не распространяются за пределы R). Иными словами анализ $\rho(r)$ позволяет уменьшить погрешность метода макроинкрементирования. Так, начиная с *n*-бутанола, экстенсивное свойство $P(M)$, где $M = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, изученных соединений представимо в виде:

$$P(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}) = P(\text{CH}_3\text{CH}_2) + (n - 3) \times P(\text{CH}_2_{\text{стандарт}}) + P(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}). \quad (5)$$

В результате изучения $\rho_R(r)$ в нормальных спиртах с точки зрения QТАИМ были найдены электронные параметры переносимых фрагментов и показано, что индуктивный эффект гидроксогруппы распространяется на одну соседнюю группу CH_2 , а стерический на две CH_2 ; оба эффекта охарактеризованы количественно; предложена формула расчета свойств методом макроинкрементирования с наименьшей ошибкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. – 1964. – **B136**. – P. 864.
2. *Tsirelson V.G., Ozerov R.P.* Electron Density and Bonding in Crystals. – Bristol; Philadelphia: Inst. Phys. Publ., 1996.
3. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
4. *Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 2. – С. 313 – 312.
5. *Matta C.F., Castillo N., Boyd R.* // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**. – P. 204103.
6. *Татевский В.М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. – М.: МГУ, 1987.
7. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш.* Термохимия органических свободных радикалов. – М.: Наука, 2001.
8. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул. – М.: Химия, 1982.
9. *Mezey P.G.* // Mol. Phys. – 1999. – **96**. – P. 169.
10. *Верецагин А.Н.* Индуктивный эффект. – М.: Наука, 1987.
11. *Черкасов А.Р., Галкин В.И., Черкасов Р.А.* // Успехи химии. – 1996. – **65**, № 8. – С. 695.
12. *Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.* // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**, № 6. – С. 1074 – 1080.
13. *Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.* // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**, № 7. – С. 1296 – 1303.
14. *Mezey P.G.* // Topics in Current Chemistry. – 1999. – **203**. – P. 168.
15. *Mandado M., Grana A.M., Mosquera R.A.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 2002. – **584**. – P. 1 – 3.
16. *Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Садова Н.И.* Определение геометрического строения свободных молекул. – Л.: Химия, 1978.
17. *Wolfe S.* // Acc. Chem. Res. – 1972. – **5**, N 3. – P. 102 – 111.
18. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03 (Revision E0.1), Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
19. *Keith Todd A.* AimAll (Version 11.12.19, Professional). URL: <http://aim.tkgristmill.com>.
20. *Mandado M., Vila A., Grana A.M., Monsquera R.H., Cioslowski J.* // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **371**, N 5-6. – P. 739 – 743.