

УДК 539.194:547.314:541.124

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНОЛА С ГИДРОКСИДАМИ КАЛИЯ И РУБИДИЯ
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**© 2011 Н.М. Витковская¹, Е.Ю. Ларионова^{1*}, Н.В. Кэмпф¹, В.Б. Кобычев¹,
Б.А. Трофимов²¹Иркутский государственный университет²Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 25 ноября 2010 г.

Выполнено сравнительное неэмпирическое квантово-химическое исследование взаимодействия метанола с гидроксидами калия и рубидия, находящимися в окружении молекул ДМСО. Рассмотрены профили реакций образования нуклеофильной частицы при непосредственном взаимодействии метанола с недиссоциированной молекулой гидроксида щелочного металла. Проведено сопоставление уровней описания реагирующей системы континуально-кластерными моделями различной сложности.

Ключевые слова: метанол, гидроксид щелочного металла, винилирование, механизмы реакций, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Суперосновные катализаторы и реагенты стали надежным и признанным инструментом современного направленного органического синтеза [1]. Использование супероснований позволило не только на много порядков повысить скорости и, соответственно, улучшить показатели известных реакций ацетилена — винилирования, алкилирования, ацетилен-алленовой изомеризации, но и осуществить ряд новых реакций, часть которых уже приобрела препаративное значение [2].

Обычно виниловые эфиры получают реакцией присоединения спиртов к ацетилену, катализируемой основаниями. Классический синтез Реппе [3, 4] требует высокого давления — до 20—22 атм, в некоторых случаях до 60 атм [5], и повышенной температуры до 165 °С. Использование каталитической среды КОН/ДМСО позволило проводить процесс винилирования метанола и других низших спиртов при атмосферном давлении и температуре 80—100 °С. Выход метоксиэтена практически количественный [6].

Реакция винилирования метанола фенилацетиленом в ее классическом варианте имеет первый порядок по метоксид-иону, нуклеофильное присоединение которого к тройной связи является лимитирующей стадией [7]. В связи с этим для реакций винилирования, в том числе и протекающих в суперосновных средах, традиционно принимается анионный механизм, предполагающий атаку молекулы ацетилена анионным нуклеофилом, сравнительно слабая сольватация которого в ДМСО обеспечивает его повышенную активность и, соответственно, легкость присоединения к тройной связи. Квантово-химическая модель присоединения метоксид-иона к ацетилену в газовой фазе и растворах метанола и диметилсульфоксида, рассмотренная нами ранее [8], позволила объяснить, в частности, наблюдаемую для замещенных ацетилена предпочтительность образования Z-изомерных продуктов винилирования.

* E-mail: lari555@mail.ru

Анионный механизм, однако, оставляет вне поля зрения два важных аспекта. Во-первых, при таком рассмотрении остается неясной роль катиона металла, хотя зависимость каталитической активности суперосновных сред от природы щелочного металла достаточно сильно выражена [1]. В качестве одного из объяснений такой зависимости рассматривалась активация молекулы ацетилена по отношению к нуклеофилам при ее координации катионом металла [9]. Результаты квантово-химических расчетов [10] показывают, однако, что прочно связанные с молекулами диметилсульфоксида катионы щелочных металлов не способны координировать молекулу ацетилена. Во-вторых, в анионной модели не рассматривается вопрос о происхождении атакующего аниона. Предполагается, что активные нуклеофильные частицы образуются при непосредственном взаимодействии нуклеофильных агентов с сольватированными гидроксид-ионами основания. Следует, однако, учесть, что гидроксиды щелочных металлов плохо растворимы в ДМСО. Так, растворимость КОН составляет лишь $3,7 \times 10^{-2}$ моль/л, а для LiOH и NaOH она еще меньше [11]. Более того, степень диссоциации гидроксидов щелочных металлов в ДМСО также мала и даже в случае КОН не превышает $7,9 \times 10^{-4}$ [10].

Слабая растворимость и низкая степень диссоциации гидроксидов щелочных металлов в растворе диметилсульфоксида дает основания рассматривать процесс образования активных нуклеофильных частиц при непосредственном взаимодействии реагентов с недиссоциированными МОН и возможность дальнейших превращений в координационной сфере катиона щелочного металла. Легкость образования метоксидов лития, натрия и калия при взаимодействии соответствующих гидроксидов с метанолом в ДМСО при учете эффектов сольватации в рамках континуальной модели была показана нами ранее [12], для взаимодействия метанола с ацетиленом была продемонстрирована возможность осуществления полного цикла превращений с участием недиссоциированной молекулы КОН [13]. Предложенный механизм катализа супероснованием обнаруживает сходство с металлокомплексным катализом с участием переходных металлов. В этой связи представляет интерес исследование влияния природы щелочного металла и его ближайшего сольватного окружения.

Если при моделировании анионного механизма можно в первом приближении пренебречь специфической сольватацией, ограничиваясь континуальными моделями, то включение в расчет катионного центра требует более надежного описания его взаимодействия с растворителем. Наиболее последовательным представляется использование кластерной модели с явным включением нескольких молекул растворителя в расчет и учетом оставшихся сольватационных эффектов на уровне континуальной модели. В данной работе представлены результаты сравнительного исследования взаимодействия метанола с гидроксидами калия и рубидия, находящихся в окружении молекул ДМСО, и сопоставление уровней описания реагирующей системы кластерными моделями различной сложности.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для газовой фазы расчеты проводили в рамках полноэлектронных методов MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*, MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*, а также аналогичных подходов с использованием эффективного остоного потенциала. Учет влияния сольватации на геометрические параметры исследуемых систем осуществлен в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRF) Кирквуда—Онзагера [14, 15], а энергия сольватации в растворе ДМСО рассчитывалась в рамках модели поляризуемого диэлектрика в интегральной формулировке IEFPCM [16].

Строение сольватных оболочек гидроксидов натрия и калия и механизмов превращений с их участием исследовались нами ранее [8, 10, 12, 13, 17—19] с использованием полноэлектронных базисов. Расширение рассматриваемого ряда щелочных металлов на случай рубидия потребовало перехода к базису Lan12dz с модельным потенциалом [20—22] как для атома Rb, так и для Na и K. На остальных атомах использовали полноэлектронные базисы 6-31G* и 6-31+G*. В дальнейшем для этих базисов мы будем использовать нотацию LACVP и LACVP+, хотя в случае соединений натрия она отличается от общепринятой. Полную энергию уточняли в рамках метода MP2 для того же базиса MP2/LACVP//B3LYP/LACVP.

Структурные и энергетические характеристики стационарных точек на ППЭ реакции $\text{MOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{MOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$), полученные нами в рамках полноэлектронных методов $\text{MP2/6-311++G}^{**}/\text{RHF/6-31+G}^*$ и $\text{MP2/6-311++G}^{**}/\text{B3LYP/6-31+G}^*$ [12], хорошо воспроизводятся с использованием модельного потенциала $\text{MP2/LACVP//B3LYP/LACVP}$. Различия значений теплоты реакции ΔH для систем с натрием и калием, полученные в полноэлектронном подходе и с использованием модельного потенциала, составляют не более чем 0,7 ккал/моль в газовой фазе и 2,2 ккал/моль в растворе ДМСО. Отличия энергий комплексов в разных методах не превышают 1,5 ккал/моль для газовой фазы и 2,7 ккал/моль в растворе ДМСО.

Длины связей в комплексах $\text{MOH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{MOCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные разными методами, отличаются не более чем на 0,01 Å как в газовой фазе, так и в ДМСО.

Строение и относительная устойчивость комплексов гидроксидов щелочных металлов с молекулой ДМСО, оцененные с использованием модельного потенциала, также хорошо согласуются с данными, полученными нами ранее в рамках полноэлектронного расчета [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами в рамках подходов RHF/6-31G^* и $\text{MP2/6-311++G}^{**}/\text{B3LYP/6-31G}^*$ для газовой фазы было изучено строение комплексов $\text{MOH} \cdot n\text{ДМСО}$ ($n = 1-5$) гидроксидов лития, натрия и калия. Показано, что первая сольватная оболочка гидроксидов лития и натрия содержит четыре молекулы растворителя. Окружение гидроксида калия содержит до пяти молекул ДМСО, одна из которых легко переходит во вторую координационную сферу [10].

В рамках метода $\text{MP2/LACVP//B3LYP/LACVP}$ изучено геометрическое строение комплексов MOH с пятью молекулами ДМСО (рис. 1).

В комплексе $\text{KOH} \cdot 5\text{ДМСО}$ (**1**) все пять молекул растворителя диметилсульфоксида координированы своими кислородными атомами к атому щелочного металла. Наиболее устойчивой оказывается структура, в которой кислородные атомы пяти молекул ДМСО и гидроксильной группы находятся в вершинах искаженного октаэдра. При этом одна из четырех экваториальных молекул ДМСО может изменить свое положение с образованием комплексов, в которых три молекулы ДМСО остаются в экваториальной плоскости, а оставшиеся две молекулы растворителя координированы атомами кислорода по атому калия и протонами метильных групп по кислородным атомам соседних лигандов. Различие в энергиях образования этих структур не превышает 1 ккал/моль.

Средняя энергия связывания с гидроксидом калия, приходящаяся на одну молекулу растворителя, для структур типа **1** оценивается в рамках различных методов в 17—20 ккал/моль. Для аналогичного псевдооктаэдрического комплекса гидроксида рубидия $\text{RbOH} \cdot 5\text{ДМСО}$ рассчитанная в рамках метода $\text{MP2/LACVP//B3LYP/LACVP}$ средняя энергия связывания, приходящаяся на одну молекулу ДМСО, составила 20,8 ккал/моль и совпадает с рассчитанной в том же приближении величиной для $\text{KOH} \cdot 5\text{ДМСО}$.

В комплексе **2** четыре молекулы ДМСО также координированы кислородом к атому щелочного металла, тогда как пятая молекула растворителя ориентирована к нему атомом серы. В случае $\text{KOH} \cdot 5\text{ДМСО}$ комплекс **2** на 7,2 ккал/моль энергетически стабильнее комплекса **1**. Для $\text{RbOH} \cdot 5\text{ДМСО}$ эта предпочтительность менее выражена: комплекс **2** лишь на 3,8 ккал/моль устойчивее **1**. Ориентация одного из лигандов атомом серы к катионному центру, вообще говоря,

нехарактерна для взаимодействия диметилсульфоксида с катионами щелочных металлов. При этом расстояния $M-S$ достаточно велики (3,460 и 3,733 Å для комплексов KOH и RbOH соответственно). По-види-

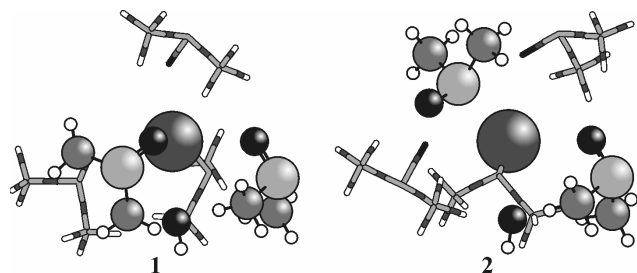


Рис. 1. Комплексы $\text{KOH} \cdot 5\text{ДМСО}$

тому, устойчивость таких структур определяется межлигандным взаимодействием. Действительно, энергия системы из трех молекул DMCO , сохраняющих то же взаимное расположение, что и три экваториальных лиганда в комплексах **2** калия и рубидия, выше суммарной энергии трех изолированных молекул DMCO на 4,9 и 5,2 ккал/моль соответственно, т.е. эти лиганды в комплексах **2** отталкиваются друг от друга. В то же время взаимодействие ориентированной атомом серы к атому металла молекулы DMCO с двумя ближайшими соседями по окружению носит связывающий характер. Энергия системы с тем же взаимным расположением лигандов, что и в комплексах **2** KOH и RbOH , ниже суммарной энергии трех изолированных молекул диметилсульфоксида на 17,3 и 17,4 ккал/моль соответственно.

В комплексах обоих типов расстояние между атомом металла и кислородом гидроксильной группы увеличено по сравнению с изолированной молекулой щелочи. В комплексах **1** расстояние K—O увеличено на 0,456 Å, расстояние Rb—O — на 0,450 Å. В комплексах **2**, где с гидроксильной группой взаимодействуют лишь три молекулы DMCO , этот эффект менее выражен, и длина связи K—O (2,565 Å) в **2** на 0,122 Å, а для Rb—O (2,778 Å) — на 0,101 Å короче, чем в **1**.

Можно было ожидать, что более насыщенное лигандное окружение в **1** будет в большей степени препятствовать взаимодействию KOH с нуклеофилом. Расчет $\text{MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31G*}$ показывает, однако, что молекула метанола одинаково легко встраивается в комплексы $\text{KOH}\cdot 5\text{DMCO}$ обоих типов (**1** и **2**) с образованием устойчивых комплексов $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot 5\text{DMCO}$ (**3**) и (**4**) соответственно. Комплекс **4**, образованный более устойчивым **2**, стабильнее **3** на 7,6 ккал/моль (рис. 2).

При этом энергия связывания молекулы метанола с $\text{KOH}\cdot 5\text{DMCO}$ в комплексе **3** составляет 17,2 ккал/моль и оказывается на 1,2 ккал/моль больше, чем в комплексе **4**. Внедрение молекулы спирта в координационное окружение KOH практически не меняет взаимодействия с остальными лигандами. Средняя энергия связывания одной из молекул диметилсульфоксида с фрагментом $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}$ в комплексах **3** и **4** на ~1 ккал/моль меньше, чем связывание с молекулой KOH в комплексах $\text{KOH}\cdot 5\text{DMCO}$.

Образование комплексов **3** и **4** приводит к дальнейшему разрыхлению связи между металлом и атомом кислорода гидроксильной группы. Длина связи K—O по сравнению с молекулой изолированной щелочи увеличена в **4** на 0,422 Å, в **3** — на 0,573 Å, а образование водородной связи между протоном спиртовой OH -группы и освобождающейся гидроксильной группой щелочи создает предпосылки для формирования в дальнейшем метоксида калия и молекулы воды.

Перенос протона от молекулы метилового спирта к гидроксид-иону в **3** и **4** осуществляется практически без активационного барьера с образованием $\text{KOCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMCO}$ (**5**), (**6**) и сопровождается понижением энергии на ~1,2 ккал/моль.

Образующаяся из термодинамически более предпочтительного комплекса **4** структура **6** энергетически выгоднее, чем в комплексе **5**, на 7,8 ккал/моль. Образующийся метоксид калия в **6** представлен контактной ионной парой K^+OCH_3^- , где расстояние $\text{K}^+\text{—OCH}_3^-$ увеличено по сравнению с длиной связи K—O в изолированной молекуле KOCH_3 на 0,511 Å (рис. 3).

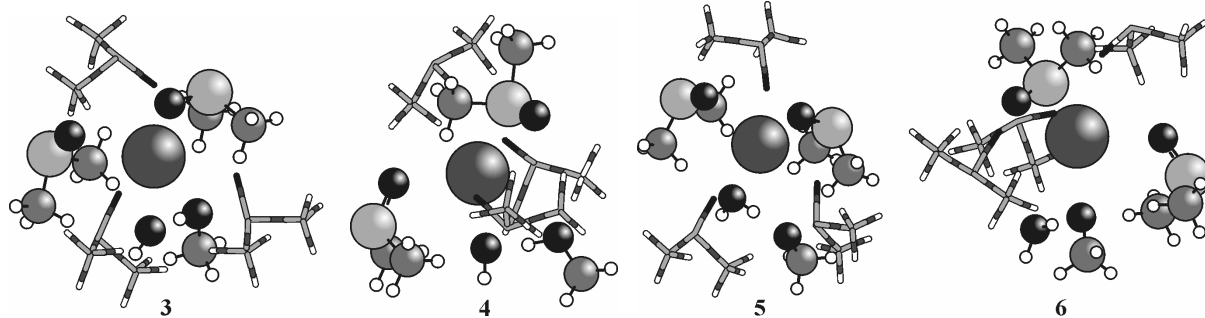


Рис. 2. Комплексы $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot 5\text{DMCO}$

Рис. 3. Комплексы $\text{KOCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMCO}$

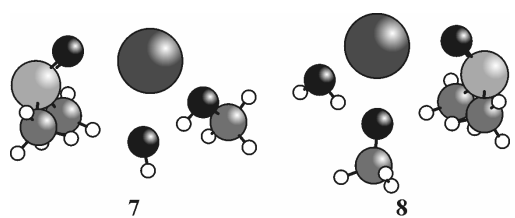


Рис. 4. Комплексы $\text{KOH} \cdot \text{DMCO} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{KOCH}_3 \cdot \text{DMCO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

В целом взаимодействие молекулы метанола с окруженной растворителем молекулой щелочи приводит к формированию активной нуклеофильной частицы — метоксид-иона в составе контактной ионной пары с ослабленным взаимодействием $\text{K}-\text{O}$, способной к дальнейшему нуклеофильному присоединению к тройной связи молекулы ацетилена.

В комплексах **3** и **4** с пятью молекулами ДМСО можно выделить фрагмент $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{KOH} \cdot \text{DMCO}$ (**7**), включающий одну из экваториальных молекул растворителя. Изолированный комплекс **7** термодинамически устойчив и имеет строение, сходное со строением фрагмента $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{KOH} \cdot \text{DMCO}$ комплексов **3** и **4** (рис. 4).

Энергия связывания молекулы метанола с фрагментом $\text{KOH} \cdot \text{DMCO}$ в комплексе **7**, оцененная в приближении $\text{MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31G*}$, составляет 20,9 ккал/моль, что хорошо воспроизводит энергию такого же взаимодействия в комплексах **3** и **4**. Близкую оценку (20,5 ккал/моль) предоставляет расчет $\text{MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*}$. Энергия связывания молекулы диметилсульфоксида в **7** с $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{KOH}$ в газовой фазе для этих двух подходов составляет 23,0 и 22,9 ккал/моль, что неплохо согласуется со средней энергией этого же взаимодействия (~21 ккал/моль) в комплексах с пятью молекулами ДМСО.

Перенос протона от молекулы метилового спирта к гидроксид-иону в комплексе **7** также осуществляется практически без активационного барьера, а между комплексами $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{KOH} \cdot \text{DMCO}$ (**7**) и $\text{KOCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMCO}$ (**8**) устанавливается подвижное равновесие. Расчет $\text{MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31G*}$ предсказывает для перегруппировки **7** в **8** повышение свободной энергии на 0,9 ккал/моль, а $\text{MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*}$ — понижение на 0,2 ккал/моль.

Расчеты в рамках метода $\text{MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+}$ показывают, что гидроксид рубидия, так же как и гидроксид калия, образует устойчивый комплекс $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{RbOH} \cdot \text{DMCO}$. Рассчитанные в этом приближении энергии связывания молекулы метанола с $\text{MOH} \cdot \text{DMCO}$ для гидроксидов рубидия и калия близки (табл. 1).

Перенос протона от молекулы метанола к гидроксиду рубидия, как и к гидроксиду калия, осуществляется без активационного барьера с образованием устойчивого комплекса $\text{CH}_3\text{ORb} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMCO}$ (табл. 2) и незначительным (−0,5 ккал/моль для газовой фазы и +0,2 ккал/моль при учете влияния растворителя) изменением свободной энергии.

Т а б л и ц а 1

Расстояние $R(\text{M}-\text{OH})$, Å и энергия связывания нуклеофила ΔH , ккал/моль в предреакционных комплексах ($\text{MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+}$)

Структура	Газовая фаза		ДМСО	
	<i>R</i>	ΔH	<i>R</i>	ΔH
KOH	2,280	—	2,395	—
KOH · ДМСО	2,408	—	2,444	—
CH ₃ OH · KOH	2,403	−24,9	2,430	−10,4
CH ₃ OH · KOH · ДМСО	2,554	−21,8	2,566	−11,1
RbOH	2,494	—	2,608	—
RbOH · ДМСО	2,626	—	2,673	—
CH ₃ OH · RbOH	2,617	−26,1	2,646	−11,3
CH ₃ OH · RbOH · ДМСО	2,775	−22,5	2,810	−12,4

Т а б л и ц а 2

Расстояние $R(\text{M}-\text{O})$, Å в комплексах с CH_3OM и изменение энтальпии ΔH , ккал/моль в реакциях $\text{MOH} \cdot \text{DMCO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OM} \cdot \text{DMCO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+}$)

Структура	Газовая фаза		ДМСО	
	<i>R</i>	ΔH	<i>R</i>	ΔH
CH ₃ OK	2,294	—	2,467	—
	2,245*			
CH ₃ OK · H ₂ O	2,419	−24,5	2,451	−9,2
CH ₃ OK · H ₂ O · ДМСО	2,574	−18,9	2,589	−10,6
CH ₃ ORb	2,505	—	2,649	—
CH ₃ ORb · H ₂ O	2,633	−25,8	2,672	−10,1
CH ₃ ORb · H ₂ O · ДМСО	2,788	−22,3	2,813	−11,6

Образующаяся молекула воды достаточно прочно связана с формирующимися метоксидами калия и рубидия. Энергия связывания молекулы воды в $\text{CH}_3\text{OM} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMCO}$, полученная методом MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+ с учетом влияния растворителя, составляет 7,7 ккал/моль (9,5 ккал/моль по данным MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*) для комплекса метоксида калия и 11,5 ккал/моль для комплекса рубидия. Отщепление воды от комплексов калия и рубидия связано с повышением свободной энергии на 1,2 и 2,5 ккал/моль соответственно.

В комплексах **7** и **8** и их рубидиевых аналогах качественно передаются такие важные эффекты, как увеличение расстояний $\text{M}-\text{OH}$ и $\text{M}-\text{OCH}_3$ (см. табл. 1 и 2), хотя в количественном отношении они менее выражены: в комплексе **7** расстояние $\text{K}-\text{O}$ увеличено на 0,274 Å, расстояние $\text{Rb}-\text{O}$ — на 0,284 Å.

Расстояния $\text{K}-\text{OCH}_3$ в комплексе **8** и $\text{Rb}-\text{OCH}_3$ в его рубидиевом аналоге увеличены на 0,280 и 0,301 Å соответственно. Для метоксида натрия модель, включающая одну молекулу растворителя, предсказывает увеличение расстояния $\text{Na}-\text{O}$ лишь на 0,223 Å. Учет оставшейся части растворителя на уровне континуальной модели приводит лишь к незначительному (~0,01 Å) увеличению рассматриваемых межъядерных расстояний (см. табл. 1).

Следует отметить, что увеличение расстояний $\text{M}-\text{OH}$ и $\text{M}-\text{OCH}_3$ предсказывается и в расчетах комплексов $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{KOH}$ и $\text{CH}_3\text{OK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с учетом влияния растворителя только в рамках континуальной модели (см. табл. 1 и 2), однако в этом случае данные структурные эффекты оказываются существенно менее выраженными: для комплексов калия соответствующие расстояния оказываются на ~0,05 Å меньше, чем при явном включении одной молекулы ДМСО в расчет. Для аналогичных комплексов рубидия недооценка межъядерных расстояний $\text{Rb}-\text{O}$ при использовании только континуальной модели растворителя достигает ~0,1 Å.

Таким образом, основные энергетические и структурные характеристики процесса образования метоксида калия хорошо описываются системой $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{KOH} \cdot \text{DMCO}$, явно включающей одну молекулу ДМСО и способной передавать специфические эффекты сольватации, в первую очередь сказывающиеся на разрыхлении связи $\text{K}-\text{O}$ в исходных гидроксидах и образующихся метоксидах щелочных металлов. Поскольку непосредственное включение пяти молекул ДМСО в расчет связано со значительным увеличением необходимых вычислительных ресурсов, модельная система с явным включением только одной молекулы диметилсульфоксида и описанием оставшейся части растворителя в рамках континуальной модели представляется достаточно удачной для исследования механизмов реакций, протекающих с ее участием.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 09-03-00618-а) и в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 г. (№ 14.740.11.07.19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А. // Современные проблемы органической химии. — 2004. — **14**. — С. 131.
2. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. — 1986. — **22**, № 9. — С. 1991.
3. Reppe W. Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds. — Berlin—Göttingen—Heidelberg: Springer-Verlag, 1949.
4. Copenhaver J.W., Bigelow M.H. Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry. — New York: Reinhold Publishing Corp., 1949.
5. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. — М.: Изд-во АН СССР, 1952.
6. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Лавров В.И., Паришина Л.Н. // Журн. орган. химии. — 1995. — **31**, № 5. — С. 647.
7. Sydney I. Miller, Shkapenko G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1955. — **81**. — P. 5038.
8. Vitkovskaya N.M., Larionoiva E.Yu., Kaempfer N.V. et al. // Int. J. Quantum Chem. — 2008. — **108**. — P. 2630.
9. Trofimov B.A. // Curr. Org. Chem. — 2002. — **6**, N 13. — P. 1121.
10. Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Ларионова Е.Ю. и др. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 1. — С. 24.
11. Трофимов Б.А., Васильцов А.М., Амосова С.В. // Изв. АН. Сер. Хим. — 1986. — № 4. — С. 751.

12. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 623.
13. Vitkovskaya N.M., Larionova E.Yu., Kaempf N.V., Trofimov B.A. // Int. J. Quant. Chem. – 2010. – DOI: 10.1002/qua.22643.
14. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – **58**. – P. 1486.
15. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. – 1934. – **2**. – P. 351.
16. Tomasi J., Menicci B., Cancès E. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1999. – **464**. – P. 211 – 226.
17. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 1. – С. 33.
18. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Трофимов Б.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 451.
19. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Трофимов Б.А. // Современные проблемы органической химии. – СПб.: Изд-во Лема, 2010. – Вып. 15. – С. 457.
20. Gay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**. – P. 270.
21. Gay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**. – P. 284.
22. Gay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**. – P. 299.