

УДК 535.71

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ИЗООЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИД – ПРОТОНОДОНОР

© 2024 г. Г. Е. Заиков¹, М. И. Арцис^{1*}, В. А. Бабкин², Д. С. Андреев²,
А. В. Игнатов², Д. С. Захаров², В. В. Вовко³, В. С. Белоусова⁴

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия.

²Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета
г. Михайловка Волгоградской обл., Россия

³Институт архитектуры и строительства Волгоградского государственного технического
университета, Волгоград, Россия

⁴Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова
(Сеченовский университет), Москва, Россия

*E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022;
после доработки 15.11.2022;
принята к публикации 21.11.2022

Методом *ab initio* HF.3.21G изучен механизм инициирования изоолефинов в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид – протонодонор (вода, фенол, соляная кислота). Оценена энергетика этих реакций, получены значения ее энергии активации и тепловых эффектов. Установлено, что в ряду изучаемых катализаторов увеличение энергии активации реакции инициирования олигомеризации изоолефинов способствует возрастанию селективности процесса.

Ключевые слова: селективность, изоолефины, метод *ab initio* HF.3.21G, реакция инициирования, аквакомплекс этилалюминийдихлорида, катализаторы этилалюминийдихлорид – фенол, этилалюминийдихлорид – соляная кислота, энергия активации, энергия активации, тепловой эффект.

DOI: 10.31857/S0207401X24030045 EDN: VGNGKR

ВВЕДЕНИЕ

Механизм инициирования реакции олигомеризации (теломеризации, полимеризации, изомеризации и т.д.) в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид ($C_2H_5AlCl_2$) – протонодонор (H_2O , $HOCH_2CH_3$, HCl) достаточно подробно изучен только для изобутилена [1, 2]. Механизм инициирования остальных изоолефинов (2,3,3-триметилбутена-1, 2-метилбутена-1, 2,4-диметилпентена-1, 2,4,4-триметилпентена-1, 2-метилпентена-1) до сих пор не исследован. Эти реакции относятся к очень быстрым, изучению которых уделяется достаточно большое внимание последнее время, — как особенностям кинетики, так и квантовохимическому моделированию в растворе и газовой фазе [3–7]. В связи с этим остаются открытыми вопросы активности и селективности этих процессов и неизвестно строение активных центров (АЦ). В работе [2] достаточно

убедительно показано, что из-за высоких скоростей реакций изучать механизм инициирования вышеперечисленных изоолефинов логично методами квантовой химии.

В связи с этим цель настоящей работы — изучение механизма инициирования реакции олигомеризации изоолефинов в присутствии комплексных катализаторов $C_2H_5AlCl_2$ –протонодонор (вода, фенол, соляная кислота) как в газовой фазе, так и для сравнения, в гептане квантовохимическим методом *ab initio* в базисе HF.3.21G, точность которого составляет ± 5 кДж/моль [8].

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимический расчет изучаемых механизмов реакций выполнялся по методике, примененной, например, в работах [9–11], с использованием программного обеспечения [12–14], в рамках модели молекулы в газовой фазе и, для

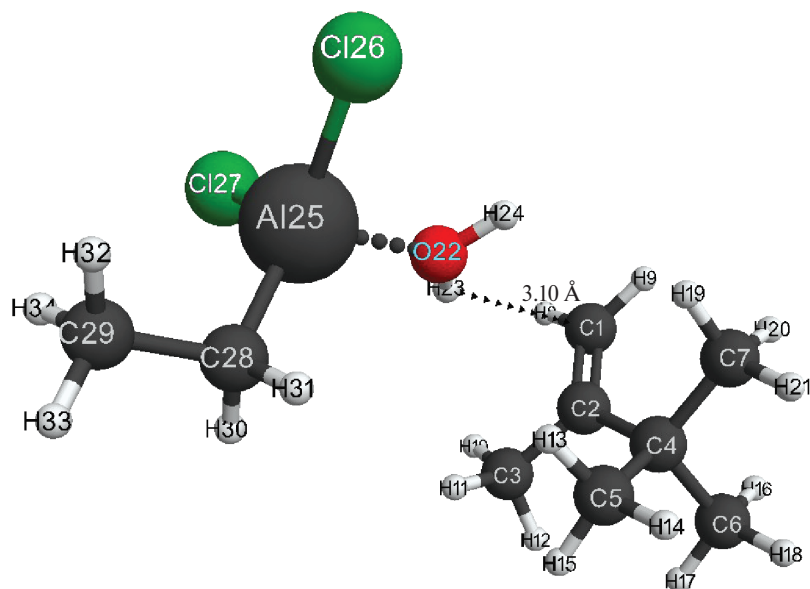


Рис. 1. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

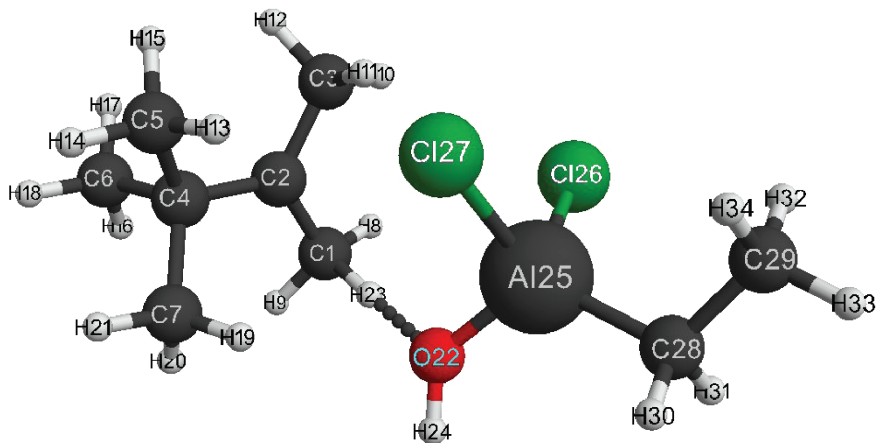


Рис. 2. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1 (АЦ).

сравнения, в гептане. Общий заряд изучаемых систем равен нулю, мультиплетность равна единице. Оптимизация положения изучаемых изоолефинов относительно катализатора на каждом этапе взаимодействия выполнялась по всем параметрам. В качестве координат реакции были выбраны по два направления: $\text{H}^+ - \text{C}_\alpha$ (атака протоном на α -углеродный атом) и $\text{H}^+ - \text{C}_\beta$ (атака протоном на β -углеродный атом).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исходных и конечных моделей взаимодействия (т.е. АЦ) комплексных катализаторов на примере 2,3,3-триметилбутена-1 показаны на рис. 1–9, изменение зарядов на атомах —

в табл. 1–3. В процессе реакции инициирования катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$ с мономером 2,3,3-триметилбутеном-1 происходит одновременный разрыв связей $\text{O}(22) - \text{H}(23)$, превращение двойной $\text{C}(1) = \text{C}(2)$ связи в одинарную и формирование новой связи — $\text{C}(1) - \text{H}(23)$ и противоиона $[\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}]^-$. При этом формируется иницирующая частица $\text{H}^{+\delta}(23)$, которая далее присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому изоолефина $\text{C}(1)$. Заряд на иницирующей частице $\text{H}^{+\delta}(23)$ увеличивается в процессе реакции от +0.5 до +0.6 (см. табл. 1), что соответствует весьма существенному увеличению кислотной силы в реакционной среде. Энергетический барьер реакции составляет 94 кДж/моль, а энталь-

Таблица 1. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$ — вода (C_0) с 2,3,3-триметилбутеном-1

Атом	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.445	-0.447	-0.450	-0.449	-0.451	-0.455	-0.464	-0.471	-0.483	-0.500	-0.517	-0.547	-0.574	-0.619	-0.658	-0.711	-0.759	-0.806	-0.846	-0.828	-0.774
C(2)	0.003	0.001	0.000	-0.015	-0.017	-0.020	-0.013	-0.013	-0.010	0.000	0.005	0.024	0.036	0.064	0.082	0.111	0.133	0.160	0.199	0.292	0.311
C(3)	-0.610	-0.610	-0.611	-0.615	-0.615	-0.615	-0.624	-0.625	-0.624	-0.624	-0.624	-0.625	-0.625	-0.628	-0.629	-0.632	-0.633	-0.638	-0.642	-0.691	-0.700
C(4)	-0.305	-0.305	-0.305	-0.302	-0.303	-0.302	-0.304	-0.304	-0.305	-0.306	-0.307	-0.308	-0.310	-0.314	-0.316	-0.320	-0.325	-0.331	-0.344	-0.382	-0.389
C(5)	-0.533	-0.534	-0.534	-0.536	-0.536	-0.537	-0.535	-0.535	-0.535	-0.534	-0.535	-0.533	-0.534	-0.530	-0.532	-0.531	-0.532	-0.534	-0.536	-0.542	-0.550
C(6)	-0.514	-0.514	-0.515	-0.516	-0.516	-0.516	-0.516	-0.516	-0.517	-0.517	-0.517	-0.518	-0.518	-0.517	-0.518	-0.518	-0.519	-0.520	-0.522	-0.528	-0.535
C(7)	-0.512	-0.513	-0.513	-0.518	-0.518	-0.518	-0.518	-0.518	-0.519	-0.519	-0.519	-0.520	-0.520	-0.522	-0.522	-0.524	-0.525	-0.527	-0.529	-0.550	-0.548
H(8)	0.220	0.222	0.223	0.226	0.227	0.230	0.235	0.238	0.241	0.245	0.250	0.256	0.262	0.271	0.278	0.286	0.294	0.301	0.305	0.265	0.279
H(9)	0.218	0.218	0.219	0.220	0.221	0.222	0.224	0.225	0.226	0.227	0.229	0.230	0.234	0.236	0.241	0.246	0.253	0.261	0.268	0.275	0.256
H(10)	0.226	0.227	0.227	0.236	0.237	0.238	0.244	0.245	0.247	0.250	0.251	0.255	0.255	0.259	0.260	0.263	0.266	0.271	0.280	0.263	0.294
H(11)	0.210	0.212	0.213	0.225	0.227	0.229	0.229	0.231	0.233	0.233	0.235	0.235	0.238	0.241	0.244	0.247	0.253	0.262	0.278	0.380	0.375
H(12)	0.228	0.229	0.230	0.229	0.230	0.231	0.233	0.234	0.234	0.234	0.235	0.235	0.236	0.235	0.236	0.236	0.238	0.242	0.245	0.251	0.264
H(13)	0.184	0.187	0.190	0.188	0.191	0.195	0.196	0.199	0.201	0.203	0.206	0.207	0.210	0.210	0.213	0.215	0.219	0.224	0.232	0.273	0.300
H(14)	0.213	0.213	0.213	0.215	0.215	0.215	0.213	0.213	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214	0.215	0.215	0.217	0.219	0.223	0.228	0.221
H(15)	0.213	0.214	0.213	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215	0.214	0.215	0.214	0.215	0.214	0.215	0.215	0.215	0.216	0.217	0.225	0.207
H(16)	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.214	0.214	0.215	0.216	0.216	0.217	0.219	0.221	0.221	0.224
H(17)	0.205	0.205	0.205	0.206	0.206	0.207	0.206	0.207	0.207	0.208	0.208	0.209	0.209	0.209	0.209	0.210	0.211	0.212	0.215	0.222	0.223
H(18)	0.205	0.205	0.206	0.205	0.206	0.206	0.207	0.208	0.208	0.209	0.210	0.210	0.210	0.212	0.213	0.214	0.217	0.220	0.227	0.240	0.250
H(19)	0.162	0.161	0.163	0.179	0.179	0.179	0.179	0.179	0.179	0.180	0.179	0.180	0.181	0.184	0.185	0.190	0.194	0.199	0.211	0.257	0.280
H(20)	0.214	0.214	0.213	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.211	0.211	0.211	0.211	0.212	0.210	0.211	0.210	0.210	0.211	0.211	0.205	0.206
H(21)	0.213	0.214	0.214	0.210	0.211	0.212	0.212	0.213	0.214	0.214	0.215	0.215	0.216	0.217	0.218	0.219	0.220	0.221	0.223	0.225	0.226
O(22)	-0.804	-0.806	-0.808	-0.813	-0.816	-0.819	-0.822	-0.826	-0.830	-0.834	-0.840	-0.844	-0.850	-0.854	-0.861	-0.866	-0.871	-0.876	-0.878	-0.872	-0.895
H(23)	0.494	0.494	0.494	0.495	0.496	0.497	0.496	0.499	0.503	0.508	0.516	0.524	0.535	0.547	0.562	0.578	0.592	0.598	0.583	0.503	0.448
H(24)	0.497	0.496	0.496	0.492	0.492	0.491	0.491	0.490	0.488	0.487	0.485	0.483	0.480	0.478	0.475	0.471	0.465	0.457	0.445	0.410	0.398
Al(25)	1.464	1.464	1.464	1.469	1.470	1.471	1.480	1.482	1.482	1.480	1.482	1.481	1.482	1.482	1.483	1.484	1.488	1.493	1.500	1.509	1.521
Cl(26)	-0.626	-0.626	-0.628	-0.628	-0.629	-0.630	-0.633	-0.633	-0.633	-0.635	-0.635	-0.636	-0.636	-0.637	-0.637	-0.638	-0.640	-0.643	-0.647	-0.652	-0.704
Cl(27)	-0.611	-0.611	-0.610	-0.616	-0.616	-0.616	-0.616	-0.617	-0.618	-0.620	-0.622	-0.624	-0.626	-0.629	-0.632	-0.636	-0.641	-0.649	-0.663	-0.711	-0.708
C(28)	-0.902	-0.902	-0.902	-0.903	-0.903	-0.903	-0.909	-0.910	-0.909	-0.907	-0.908	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.905	-0.905	-0.904	-0.901	-0.894	-0.901
C(29)	-0.591	-0.590	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.592	-0.591	-0.591	-0.592	-0.590	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.589	-0.586
H(30)	0.219	0.219	0.219	0.217	0.216	0.216	0.214	0.213	0.212	0.211	0.210	0.210	0.209	0.208	0.206	0.204	0.201	0.197	0.188	0.189	0.200
H(31)	0.221	0.221	0.220	0.220	0.220	0.219	0.218	0.218	0.217	0.218	0.217	0.217	0.216	0.217	0.216	0.216	0.214	0.212	0.210	0.203	0.206
H(32)	0.211	0.211	0.212	0.212	0.212	0.212	0.214	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.214	0.211	0.206
H(33)	0.207	0.207	0.207	0.207	0.206	0.206	0.206	0.205	0.205	0.205	0.204	0.204	0.203	0.203	0.202	0.201	0.200	0.198	0.195	0.188	0.188
H(34)	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.209	0.209	0.208	0.205	0.207

Таблица 2. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$ — фенол (C_a) с 2,3,3-триметилбутеном-1

	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.444	-0.448	-0.450	-0.457	-0.461	-0.470	-0.476	-0.491	-0.502	-0.519	-0.541	-0.567	-0.598	-0.637	-0.686	-0.732	-0.782	-0.827	-0.852	-0.799	-0.758
C(2)	0.006	0.006	0.003	0.007	0.005	0.011	0.009	0.015	0.017	0.023	0.034	0.045	0.061	0.081	0.106	0.128	0.154	0.184	0.227	0.302	0.315
C(3)	-0.624	-0.625	-0.626	-0.624	-0.625	-0.623	-0.624	-0.628	-0.628	-0.627	-0.627	-0.632	-0.632	-0.633	-0.642	-0.645	-0.649	-0.656	-0.669	-0.690	-0.697
C(4)	-0.300	-0.299	-0.300	-0.301	-0.301	-0.302	-0.303	-0.306	-0.306	-0.307	-0.309	-0.310	-0.313	-0.315	-0.318	-0.323	-0.328	-0.336	-0.352	-0.386	-0.398
C(5)	-0.529	-0.529	-0.531	-0.529	-0.530	-0.528	-0.529	-0.523	-0.522	-0.523	-0.523	-0.522	-0.523	-0.523	-0.528	-0.528	-0.529	-0.530	-0.534	-0.545	-0.545
C(6)	-0.520	-0.520	-0.520	-0.521	-0.521	-0.522	-0.522	-0.519	-0.519	-0.520	-0.521	-0.521	-0.522	-0.522	-0.517	-0.518	-0.519	-0.520	-0.524	-0.532	-0.538
C(7)	-0.525	-0.524	-0.525	-0.524	-0.525	-0.524	-0.525	-0.525	-0.525	-0.525	-0.525	-0.524	-0.524	-0.524	-0.530	-0.531	-0.532	-0.533	-0.535	-0.534	-0.537
H(8)	0.209	0.210	0.211	0.212	0.214	0.216	0.218	0.230	0.235	0.238	0.244	0.251	0.257	0.265	0.277	0.286	0.296	0.304	0.307	0.286	0.284
H(9)	0.218	0.218	0.220	0.221	0.222	0.223	0.225	0.223	0.225	0.227	0.230	0.232	0.236	0.241	0.241	0.248	0.256	0.263	0.269	0.266	0.266
H(10)	0.216	0.217	0.217	0.218	0.218	0.219	0.220	0.228	0.232	0.235	0.240	0.248	0.251	0.254	0.260	0.261	0.265	0.270	0.282	0.296	0.293
H(11)	0.242	0.247	0.251	0.251	0.255	0.254	0.259	0.267	0.265	0.264	0.260	0.259	0.258	0.257	0.271	0.278	0.284	0.297	0.318	0.352	0.375
H(12)	0.227	0.227	0.227	0.226	0.227	0.226	0.227	0.223	0.225	0.226	0.227	0.229	0.230	0.231	0.227	0.229	0.232	0.235	0.243	0.259	0.265
H(13)	0.175	0.176	0.178	0.179	0.181	0.182	0.184	0.191	0.191	0.194	0.194	0.195	0.198	0.201	0.220	0.222	0.226	0.232	0.246	0.285	0.293
H(14)	0.206	0.206	0.206	0.206	0.206	0.205	0.205	0.203	0.203	0.203	0.204	0.204	0.204	0.205	0.205	0.206	0.208	0.211	0.216	0.221	0.224
H(15)	0.231	0.231	0.233	0.232	0.234	0.233	0.235	0.226	0.226	0.228	0.229	0.230	0.232	0.232	0.217	0.218	0.219	0.219	0.220	0.207	0.206
H(16)	0.208	0.208	0.208	0.207	0.207	0.207	0.207	0.209	0.209	0.208	0.208	0.208	0.208	0.208	0.211	0.212	0.213	0.215	0.219	0.226	0.228
H(17)	0.208	0.208	0.209	0.209	0.210	0.210	0.211	0.209	0.210	0.211	0.212	0.213	0.213	0.214	0.209	0.210	0.211	0.212	0.216	0.220	0.224
H(18)	0.202	0.202	0.203	0.203	0.203	0.204	0.204	0.204	0.204	0.205	0.206	0.206	0.207	0.208	0.209	0.211	0.214	0.218	0.227	0.246	0.253
H(19)	0.192	0.192	0.192	0.191	0.192	0.191	0.192	0.191	0.192	0.192	0.192	0.193	0.193	0.195	0.204	0.207	0.212	0.219	0.232	0.267	0.280
H(20)	0.208	0.208	0.208	0.209	0.209	0.209	0.209	0.207	0.207	0.208	0.208	0.208	0.209	0.209	0.204	0.205	0.205	0.206	0.208	0.218	0.222
H(21)	0.202	0.202	0.202	0.203	0.203	0.203	0.204	0.205	0.205	0.206	0.206	0.207	0.207	0.208	0.209	0.210	0.211	0.213	0.217	0.224	0.225
H(22)	0.497	0.496	0.496	0.496	0.496	0.497	0.499	0.500	0.505	0.510	0.517	0.525	0.535	0.547	0.562	0.575	0.584	0.582	0.550	0.466	0.430
O(23)	-0.860	-0.861	-0.862	-0.863	-0.864	-0.867	-0.868	-0.871	-0.875	-0.879	-0.883	-0.889	-0.893	-0.898	-0.904	-0.909	-0.913	-0.917	-0.922	-0.942	-0.962
C(24)	0.316	0.317	0.315	0.316	0.314	0.315	0.314	0.323	0.327	0.328	0.331	0.334	0.334	0.335	0.333	0.336	0.341	0.351	0.373	0.435	0.467
C(25)	-0.242	-0.243	-0.243	-0.244	-0.244	-0.245	-0.246	-0.257	-0.258	-0.258	-0.259	-0.258	-0.259	-0.259	-0.253	-0.255	-0.257	-0.261	-0.268	-0.288	-0.297
C(26)	-0.233	-0.234	-0.234	-0.234	-0.234	-0.234	-0.234	-0.233	-0.233	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.231	-0.231	-0.230	-0.230	-0.230	-0.228	-0.227	-0.227
C(27)	-0.229	-0.229	-0.229	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.231	-0.231	-0.231	-0.232	-0.232	-0.233	-0.233	-0.234	-0.235	-0.237	-0.239	-0.245	-0.258	-0.264
C(28)	-0.235	-0.235	-0.235	-0.235	-0.235	-0.235	-0.235	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.231	-0.231	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.228	-0.228
C(29)	-0.246	-0.247	-0.247	-0.248	-0.247	-0.248	-0.248	-0.249	-0.250	-0.251	-0.252	-0.254	-0.255	-0.256	-0.266	-0.268	-0.270	-0.275	-0.283	-0.301	-0.304
H(30)	0.314	0.315	0.314	0.315	0.314	0.315	0.314	0.308	0.307	0.304	0.301	0.297	0.295	0.293	0.280	0.278	0.276	0.273	0.266	0.251	0.246
H(31)	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271	0.270	0.270	0.269	0.269	0.268	0.268	0.267	0.264	0.263	0.262	0.259	0.254	0.243	0.238
H(32)	0.264	0.264	0.264	0.264	0.264	0.264	0.263	0.264	0.263	0.263	0.263	0.262	0.262	0.262	0.261	0.260	0.258	0.256	0.250	0.239	0.234
H(33)	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	0.266	0.266	0.267	0.267	0.267	0.267	0.266	0.266	0.266	0.267	0.266	0.264	0.262	0.257	0.246	0.242
H(34)	0.285	0.285	0.285	0.285	0.285	0.284	0.284	0.286	0.286	0.287	0.287	0.288	0.288	0.287	0.303	0.300	0.298	0.294	0.286	0.267	0.260
Al(35)	1.509	1.509	1.511	1.511	1.514	1.513	1.515	1.511	1.511	1.513	1.514	1.517	1.518	1.519	1.528	1.531	1.536	1.544	1.556	1.580	1.593
C(36)	-0.907	-0.906	-0.907	-0.907	-0.907	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.905	-0.904	-0.904	-0.903	-0.902	-0.901	-0.901
Cl(37)	-0.633	-0.634	-0.633	-0.634	-0.634	-0.635	-0.635	-0.629	-0.631	-0.630	-0.631	-0.631	-0.632	-0.634	-0.647	-0.650	-0.654	-0.662	-0.676	-0.718	-0.737
Cl(38)	-0.618	-0.618	-0.619	-0.619	-0.620	-0.620	-0.621	-0.628	-0.630	-0.633	-0.635	-0.639	-0.641	-0.642	-0.638	-0.641	-0.645	-0.652	-0.665	-0.688	-0.700
C(39)	-0.589	-0.589	-0.590	-0.589	-0.590	-0.589	-0.589	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.589	-0.589
H(40)	0.215	0.214	0.214	0.213	0.212	0.212	0.211	0.214	0.214	0.215	0.215	0.216	0.216	0.216	0.219	0.218	0.218	0.217	0.216	0.210	0.208
H(41)	0.221	0.222	0.222	0.222	0.222	0.222	0.222	0.221	0.221	0.220	0.220	0.218	0.218	0.217	0.214	0.214	0.214	0.213	0.213	0.214	0.214
H(42)	0.208	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.208	0.208	0.207	0.207	0.205	0.204	0.203
H(43)	0.213	0.212	0.212	0.211	0.211	0.211	0.211	0.209	0.208	0.208	0.207	0.208	0.208	0.208	0.210	0.209	0.209	0.209	0.209	0.206	0.206
H(44)	0.204	0.204	0.204	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.202	0.202	0.202	0.201	0.201	0.201	0.200	0.199	0.196	0.193	0.191

Таблица 3. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ — соляная кислота (C_0) с 2,3,3-триметилбутеном-1

Атом	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.443	-0.444	-0.446	-0.448	-0.450	-0.449	-0.453	-0.457	-0.464	-0.484	-0.494	-0.509	-0.541	-0.560	-0.584	-0.608	-0.626	-0.665	-0.703	-0.715	-0.595
C(2)	0.017	0.017	0.015	0.014	0.013	0.001	-0.001	-0.002	-0.002	0.014	0.017	0.025	0.051	0.066	0.086	0.115	0.150	0.211	0.269	0.303	0.008
C(3)	-0.611	-0.611	-0.612	-0.612	-0.613	-0.613	-0.612	-0.612	-0.612	-0.612	-0.612	-0.612	-0.614	-0.616	-0.618	-0.623	-0.631	-0.645	-0.660	-0.670	-0.617
C(4)	-0.301	-0.302	-0.302	-0.303	-0.303	-0.298	-0.298	-0.298	-0.298	-0.302	-0.303	-0.305	-0.310	-0.313	-0.318	-0.327	-0.343	-0.366	-0.388	-0.406	-0.280
C(5)	-0.521	-0.522	-0.523	-0.524	-0.525	-0.527	-0.528	-0.529	-0.529	-0.527	-0.528	-0.529	-0.528	-0.530	-0.532	-0.534	-0.537	-0.540	-0.545	-0.550	-0.533
C(6)	-0.516	-0.516	-0.515	-0.515	-0.515	-0.521	-0.521	-0.521	-0.521	-0.521	-0.521	-0.521	-0.522	-0.522	-0.523	-0.524	-0.526	-0.528	-0.528	-0.527	-0.537
C(7)	-0.522	-0.523	-0.523	-0.523	-0.523	-0.536	-0.537	-0.538	-0.538	-0.536	-0.537	-0.538	-0.537	-0.538	-0.540	-0.542	-0.547	-0.550	-0.552	-0.552	-0.532
H(8)	0.213	0.214	0.216	0.217	0.219	0.223	0.225	0.228	0.232	0.236	0.241	0.247	0.253	0.262	0.272	0.284	0.298	0.309	0.307	0.296	0.242
H(9)	0.224	0.225	0.226	0.228	0.230	0.244	0.246	0.249	0.252	0.256	0.260	0.266	0.272	0.280	0.289	0.301	0.318	0.330	0.334	0.322	0.257
H(10)	0.219	0.219	0.220	0.220	0.221	0.215	0.215	0.216	0.218	0.219	0.221	0.224	0.226	0.230	0.236	0.244	0.259	0.278	0.291	0.295	0.284
H(11)	0.211	0.212	0.214	0.215	0.217	0.213	0.215	0.217	0.219	0.221	0.224	0.227	0.229	0.234	0.239	0.247	0.258	0.266	0.272	0.284	0.247
H(12)	0.224	0.224	0.225	0.226	0.226	0.233	0.234	0.236	0.237	0.237	0.239	0.240	0.242	0.245	0.249	0.256	0.266	0.277	0.287	0.289	0.289
H(13)	0.191	0.193	0.195	0.197	0.199	0.202	0.204	0.205	0.208	0.206	0.210	0.213	0.215	0.221	0.227	0.237	0.252	0.268	0.283	0.311	0.252
H(14)	0.208	0.208	0.208	0.208	0.209	0.211	0.212	0.212	0.213	0.213	0.213	0.214	0.215	0.217	0.219	0.223	0.228	0.235	0.243	0.250	0.214
H(15)	0.204	0.204	0.204	0.205	0.205	0.196	0.197	0.198	0.198	0.200	0.200	0.201	0.202	0.203	0.204	0.205	0.207	0.211	0.215	0.222	0.212
H(16)	0.210	0.210	0.210	0.211	0.211	0.208	0.208	0.208	0.208	0.209	0.209	0.210	0.211	0.211	0.212	0.214	0.217	0.219	0.221	0.218	0.216
H(17)	0.199	0.199	0.199	0.200	0.200	0.200	0.200	0.201	0.201	0.202	0.203	0.203	0.204	0.205	0.207	0.209	0.212	0.216	0.217	0.217	0.217
H(18)	0.202	0.202	0.203	0.203	0.204	0.205	0.206	0.207	0.207	0.208	0.209	0.211	0.212	0.215	0.218	0.223	0.231	0.238	0.243	0.244	0.233
H(19)	0.203	0.204	0.204	0.204	0.205	0.233	0.235	0.236	0.238	0.233	0.235	0.238	0.236	0.239	0.245	0.253	0.269	0.280	0.292	0.297	0.254
H(20)	0.205	0.206	0.206	0.206	0.206	0.205	0.205	0.205	0.205	0.207	0.207	0.208	0.209	0.210	0.210	0.211	0.211	0.213	0.213	0.210	0.206
H(21)	0.203	0.204	0.204	0.205	0.206	0.202	0.202	0.203	0.204	0.204	0.205	0.206	0.208	0.209	0.212	0.215	0.219	0.224	0.227	0.231	0.215
H(22)	0.283	0.283	0.284	0.284	0.284	0.284	0.283	0.282	0.280	0.279	0.276	0.272	0.271	0.268	0.269	0.278	0.302	0.330	0.355	0.373	0.293
Cl(23)	-0.256	-0.259	-0.263	-0.267	-0.272	-0.272	-0.277	-0.282	-0.288	-0.294	-0.302	-0.312	-0.323	-0.342	-0.375	-0.431	-0.529	-0.613	-0.660	-0.682	-0.602
Al(24)	1.426	1.426	1.427	1.427	1.428	1.434	1.435	1.436	1.438	1.440	1.442	1.445	1.447	1.452	1.457	1.465	1.478	1.487	1.489	1.490	1.501
C(25)	-0.902	-0.902	-0.902	-0.902	-0.902	-0.901	-0.901	-0.900	-0.900	-0.900	-0.900	-0.899	-0.898	-0.897	-0.896	-0.893	-0.890	-0.887	-0.885	-0.885	-0.896
Cl(26)	-0.555	-0.556	-0.556	-0.557	-0.557	-0.561	-0.562	-0.564	-0.566	-0.567	-0.570	-0.572	-0.576	-0.580	-0.586	-0.596	-0.615	-0.633	-0.648	-0.652	-0.620
Cl(27)	-0.556	-0.556	-0.556	-0.557	-0.558	-0.568	-0.570	-0.572	-0.574	-0.575	-0.577	-0.581	-0.583	-0.587	-0.594	-0.605	-0.623	-0.643	-0.657	-0.675	-0.421
C(28)	-0.595	-0.595	-0.594	-0.594	-0.594	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.594	-0.593	-0.593	-0.592	-0.592	-0.593	-0.591
H(29)	0.244	0.244	0.244	0.244	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.242	0.242	0.241	0.240	0.238	0.235	0.231	0.228	0.225	0.223	0.234
H(30)	0.245	0.244	0.244	0.244	0.243	0.243	0.243	0.243	0.242	0.242	0.241	0.241	0.240	0.239	0.237	0.235	0.231	0.227	0.223	0.222	0.231
H(31)	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.212	0.212	0.212	0.212	0.213	0.213	0.212	0.212	0.212	0.211	0.210	0.209	0.207	0.206	0.205	0.199
H(32)	0.223	0.222	0.222	0.222	0.221	0.221	0.221	0.221	0.220	0.220	0.219	0.218	0.218	0.216	0.214	0.211	0.207	0.202	0.199	0.197	0.206
H(33)	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.212	0.212	0.212	0.212	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.209	0.208	0.207	0.207	0.208	0.213

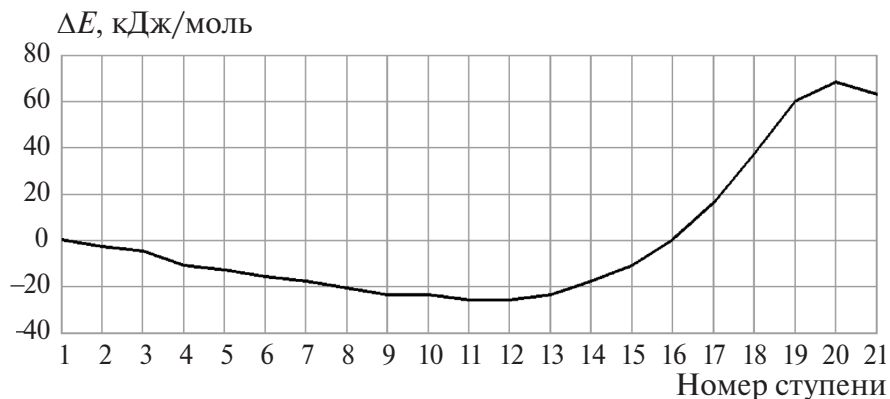


Рис. 3. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

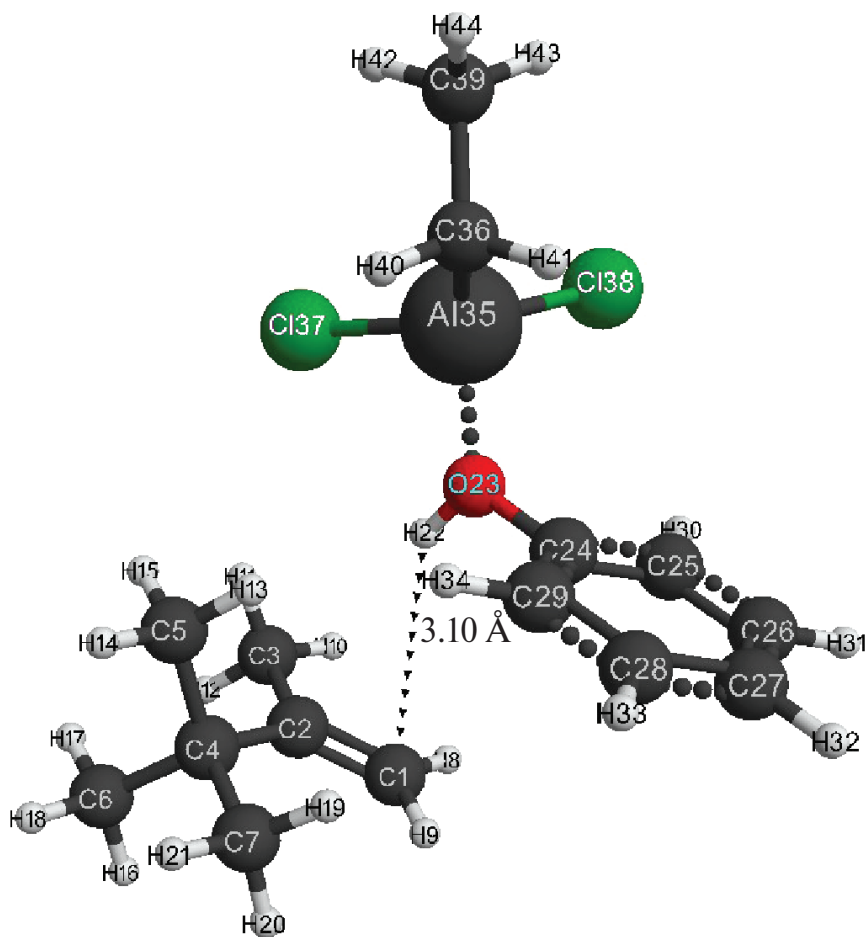


Рис. 4. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –фенол (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

пия равна -89 кДж/моль (см. табл. 4). Реакция экзотермична и идет по схеме согласованных взаимодействий.

При взаимодействии 2,3,3-триметилбутена-1 с катализатором $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{--HOC}_6\text{H}_5$ (при проявлении им протонодонорной активности) происходит одновременный разрыв связей $\text{O}(23)\text{--}$

$\text{H}(22)$ и превращение двойной связи $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ в одинарную и формирование новой связи $\text{--C}(1)\text{--H}(22)$ и противоиона $[\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{--OC}_6\text{H}_5]^-$. При этом формируется инициирующая частица $\text{H}^{+\delta}(22)$, которая присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому изоолефина $\text{C}(1)$. Заряд на инициирующей частице $\text{H}^{+\delta}(22)$

увеличивается в процессе реакции от +0.5 до +0.6 (см. табл. 2), что соответствует увеличению кислотной силы в реакционной среде. Энергетический барьер реакции составляет 68 кДж/моль, а тепловой эффект равен –63 кДж/моль (см. табл. 5). Реакция носит эндотермический харак-

тер и проходит по схеме согласованных взаимодействий.

Анализ изменения длин связей реакции инициирования катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{—HCl}$ с этим же изоолефином показал, что происходит обычное акцептирование протона $\text{H}^{+\delta}(22)$ из каталитиче-

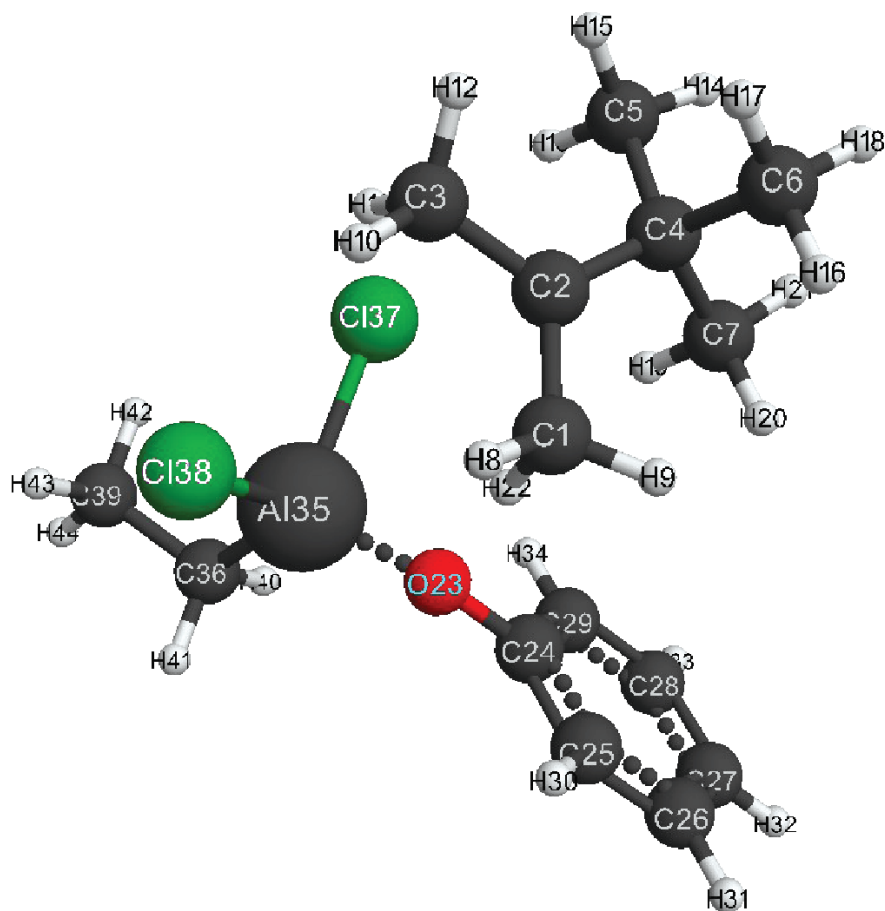


Рис. 5. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{—фенол}$ (C_6) с 2,3,3-триметилбутеном-1 (АЦ).

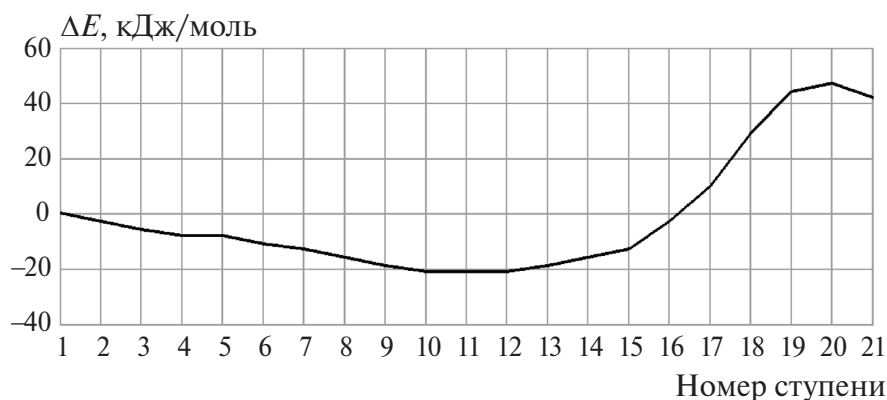


Рис. 6. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{—фенол}$ (C_6) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

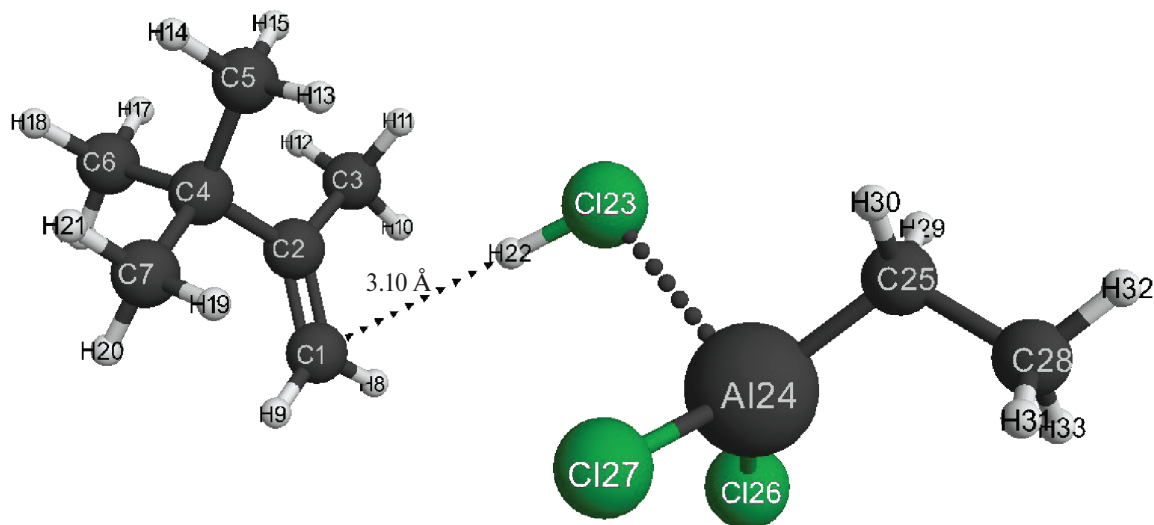


Рис. 7. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –соляная кислота (C_α) с 2,3,3-триметил-бутеном-1.

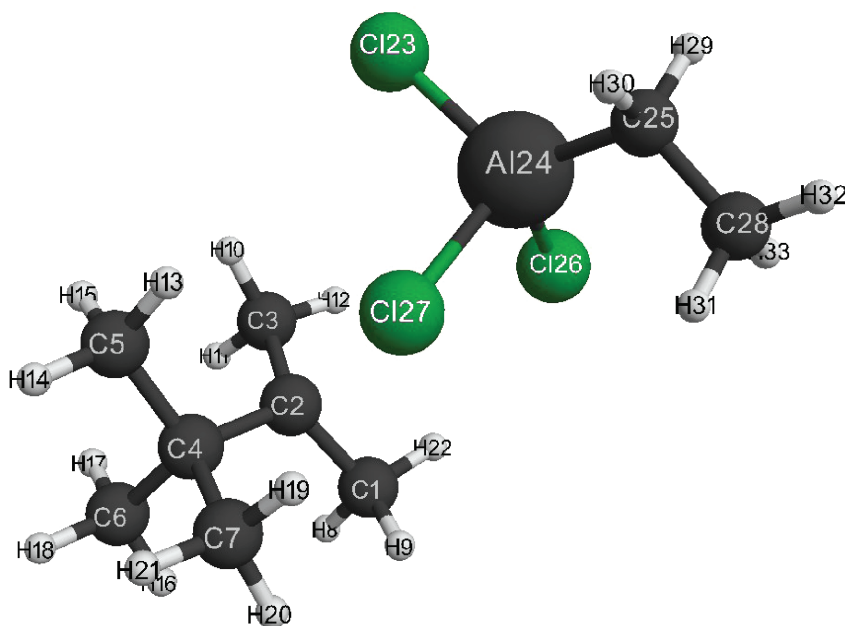


Рис. 8. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –соляная кислота (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1 (АЦ).

ского комплекса (разрыв связи $\text{H}(22)\text{—Cl}(23)$) и присоединение его к α -углеродному атому изоолефина по правилу Марковникова ($\text{C}(1)\text{—H}(22)$). В этом случае двойная связь $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ превращается в одинарную и формируется противоион $[\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5]^+$. При этом формируется иницирующая частица $\text{H}^{+\delta}(22)$, которая далее присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому изоолефина $\text{C}(1)$ в соответствии с правилом Марковникова. Заряд на иницирующей частице $\text{H}^{+\delta}(22)$ возрастает в процессе реакции от +0.28

до +0.37 (см. табл. 3), что соответствует увеличению кислотной силы в реакционной среде, как и в случае с катализаторами $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{—HOC}_6\text{H}_5$ (см. табл. 1–3, из которых также видно, что закон сохранения заряда четко работает на каждой стадии взаимодействия катализатора и изоолефина). Тепловой эффект реакции равен +158 кДж/моль. Реакция экзотермична, носит безбарьерный характер и проходит по схеме акцептирования протона из каталитического комплекса. Для остальных изоолефинов реакции

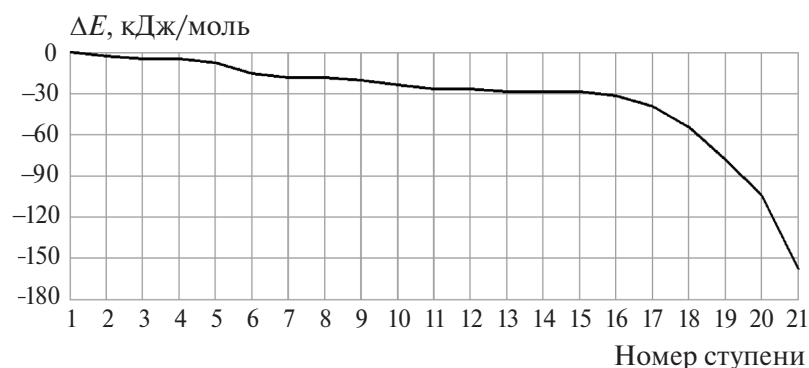


Рис. 9. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –соляная кислота (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

Таблица 4. Энергии активации (E_a) и тепловые эффекты (Q) реакции инициирования изоолефинов.
Катализатор – этилалюминийдихлорид – вода

Субстрат	Координата реакции Н–C $_\alpha$				Координата реакции Н–C $_\beta$	
	E_a^*	E_a^{**}	Q^*	Q^{**}	E_a^*	Q^*
	кДж/моль				кДж/моль	
Изобутилен	99	92	–99	–89	161	–87
2,3,3-Триметилбутен-1	94	118	–89	–118	155	–100
2,4-Диметилпентен-1	105	105	–2	–10	163	–100
2,4,4-Триметилпентен-1	121	89	–121	–86	160	–108
2-Метилбутен-1	112	111	–57	–16	160	–91
2-Метилпентен-1	123	112	–123	–60	150	–90

* Энергия активации без растворителя.

** Энергия активации в гептане.

Таблица 5. Энергии активации (E_a) и тепловые эффекты (Q) реакции инициирования изоолефинов.
Катализатор – этилалюминийдихлорид – фенол

Субстрат	Координата реакции Н–C $_\alpha$				Координата реакции Н–C $_\beta$	
	E_a^*	E_a^{**}	Q^*	Q^{**}	E_a^*	Q^*
	кДж/моль				кДж/моль	
Изобутилен	79	76	–76	–76	155	–13
2,3,3-Триметилбутен-1	68	69	–63	–64	160	–42
2,4-Диметилпентен-1	71	64	–63	–61	155	–29
2,4,4-Триметилпентен-1	71	71	–66	–66	152	–40
2-Метилбутен-1	73	73	–37	–34	152	–18
2-Метилпентен-1	74	74	–34	–34	152	–18

в присутствии этих же катализаторов аналогичны (см. табл. 4–6).

Изменение зарядов на атомах, поведение фрагментов реакции, разрывы и формирование новых связей свидетельствуют о том, что реакция инициирования изоолефинов с катализаторами этилалюминийдихлорид – вода и этилалюминийдихлорид – фенол идет по схеме согласованных взаимодействий, а с катализатором этилалюминий-

дихлорид – соляная кислота – по схеме акцептирования протона из каталитического комплекса. Здесь необходимо отметить, что на каждом этапе взаимодействия катализатора с изоолефином для всех моделей четко работает закон сохранения энергии (сумма зарядов на атомах в каждом столбце табл. 1–3 равна нулю).

Из табл. 4–6 видно, что энергия активации инициирования изоолефинов при атаке на

Таблица 6. Энергии активации (E_a) и тепловые эффекты (Q) реакции инициирования изоолефинов.
Катализатор – этилалюминийдихлорид – соляная кислота

Субстрат	Координата реакции Н–С $_{\alpha}$				Координата реакции Н–С $_{\beta}$	
	E_a^*	E_a^{**}	Q^*	Q^{**}	E_a^*	Q^*
	кДж/моль				кДж/моль	
Изобутилен	0	0	+129	+134	113	+103
2,3,3-Триметилбутен-1	0	0	+158	+146	105	–19
2,4-Диметилпентен-1	0	0	+140	+139	110	+21
2,4,4-Триметилпентен-1	0	0	+142	+141	108	+32
2-Метилбутен-1	0	0	+137	+160	100	+13
2-Метилпентен-1	0	0	+136	+142	105	+6

α -углеродный атом на 27–58 кДж/моль больше, чем на β -углеродный для катализатора с водой), с фенолом – на 78–84 кДж/моль, с соляной кислотой – на 100–110 кДж/моль, что находится в полном соответствии с правилом Марковникова. Механизмы инициирования при атаке иницирующей частицы на β -углеродный атом аналогичны, но менее энергетически выгодны. Сравнивая значения E_a^* и E_a^{**} соответственно в газовой фазе и в гептане (см. табл. 4–6) в ряду катализаторов $C_2H_5AlCl_2-H_2O$, $C_2H_5AlCl_2-HOC_6H_5$ и $C_2H_5AlCl_2-HCl$, легко заметить, что диапазон этих энергетических параметров уменьшается: соответственно (94–124)* кДж/моль ((92–118)** кДж/моль), (68–79)* кДж/моль ((64–74)** кДж/моль) и 0* кДж/моль (0** кДж/моль). Механизмы инициирования всех изучаемых изоолефинов в присутствии катализаторов $C_2H_5AlCl_2$ –протонодонор практически идентичны механизму инициирования изобутилена [2], экспериментальные значения селективности которого составляют 100%. Судя по значениям E_a^* и E_a^{**} селективность исследуемых олефинов будет находиться в диапазоне от 79 до 100% для $C_2H_5AlCl_2-H_2O$, от 53 до 79% – для $C_2H_5AlCl_2-HOC_6H_5$, и от 0 до 53% для $C_2H_5AlCl_2-HCl$. Кроме того, важно отметить тот факт, что рассчитанные нами значения E_a^* и E_a^{**} для $C_2H_5AlCl_2H_2O$ больше, чем для продукта его превращения $Al_2Cl_4O-H_2O$ [10], но не только для изобутилена, но и для всех изоолефинов, и находится соответственно в диапазонах (84–113)* кДж/моль, (89–118)** кДж/моль, (78–84)* кДж/моль и (76–83)* кДж/моль. То есть E_a^* и E_a^{**} по своим значениям соответствуют $C_2H_5AlCl_2-OHC_6H_5$, селективность которого составляет 76–79%, а селективность исходного $C_2H_5AlCl_2H_2O$ – 100% [2]. Следовательно, можно утверждать, что истинными АЦ, ответственными

за реакцию олигомеризации инициирования изоолефинов являются не аквакомплексы алюмоксана, а исходные аквакомплексы этилалюминийдихлорид для всех изучаемых изоолефинов.

Также необходимо отметить (см. табл. 4), что рост энергии активации в ряду изучаемых катализаторов, как в растворителе (гептан), так и в газовой фазе, способствует увеличению селективности этих инициаторов, а это, в свою очередь, находится в полном соответствии с классическим правилом катионной полимеризации олефинов: увеличение кислотной силы катализаторов электрофильных реакций олигомеризации (полимеризации, теломеризации, изомеризации и т.д.) способствует усилению их активности, но уменьшает селективность их процесса [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, был изучен механизм инициирования изоолефинов в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид – вода, этилалюминийдихлорид – фенол, этилалюминийдихлорид – соляная кислота. Оценена энергетика этих реакций, получены значения ее энергетического барьера и энтальпии. Показано, что энергия активации инициирования изоолефинов при атаке на α -углеродный атом меньше, чем на β -углеродный. Установлено, что изученные реакции имеют барьерный характер, в присутствии катализатора с водой (реакция экзотермична) и фенолом (реакция эндотермична) – носят черты согласованных взаимодействий, а с соляной кислотой реакция безбарьерна экзотермична и представляет собой обычное акцептирование протона из каталитического комплекса. Очевидно, что полученные данные квантовохимических расчетов механизма инициирования

изоолефинов в присутствии катализаторов этилалюминийдихлорид — протонодонор (вода, фенол, соляная кислота) могут способствовать более глубокому пониманию избирательности действия этих инициаторов [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заиков Г.Е., Арцис М.И., Андреев Д.С., Игнатов А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070160>
2. Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С. // Квантово-химический аспект катионной полимеризации олефинов. Уфа: Гилем, 1996.
3. Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X>
4. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080129>
5. Тарасов Д.Н., Тигер Р.П. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 45–53; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19050133>
6. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
7. Цирельсон В.Г. // Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2010.
8. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. // Oxid. Commun. 2019. V. 42. № 1. P. 56;
9. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. // Oxid. Commun. 2020. V. 43. № 1. P. 24;
10. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. // Oxid. Commun. 2020. V. 43. № 2. P. 171;
11. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
13. Bode B.M., Gordon M.S. // J. Mol. Graphics. Modell. 1998. № 16. P. 133.
14. Pasynkiewicz S., Boleslawski M., Sadownik A. // J. Organomet. Chem. 1976. V. 113. № 4. P. 303.

THE INITIATION MECHANISM OF THE ISOOLEFIN OLIGOMERIZATION REACTION IN THE PRESENCE OF ETHYLALUMINUM DICHLORIDE – PROTONODONOR COMPLEX CATALYSTS

G. E. Zaikov¹, M. I. Artsis^{1*}, V. A. Babkin², D. S. Andreev², A. V. Ignatov²,
D. S. Zakharov², V. V. Vovko³, V. S. Belousova⁴

¹*Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Sebryakovsky branch of the Volgograd State Technical University, Mikhailovka, Volgograd region, Russia*

³*Architecture and Building Institute of Volgograd State Technical University, 1, Akademicheskaya Street, Volgograd, Russia*

⁴*Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia*

*E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

The mechanism of isoolefins initiation in the presence of ethylaluminum dichloride – proton donor (water, phenol, hydrochloric acid) complex catalysts has been studied by *ab initio* HF.3.21G. The energetics of these reactions was estimated, the values of its activation energy and thermal effects were obtained. It was found that among the studied catalysts, an increase in the activation energy of the reaction of initiation of oligomerization of isoolefins contributes to an increase in the selectivity of the process.

Keywords: selectivity, isoolefins, *ab initio* HF.3.21G method, initiation reaction, ethylaluminum dichloride aqua complex, ethylaluminum dichloride – phenol, ethylaluminum dichloride – hydrochloric acid, activation energy, heat effect.

REFERENCES

1. Zaikov G.E., Artsis M.I., Andreev D.S., Ignatov A.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022. V. 16. № 4. P. 606–614.
2. Babkin V.A., Zaikov G.E., Minsker K.S. // Ufa: Gilem Publ., 1996. 182 p.
3. Kol'tsov N. I. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 5. P. 765–772.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120050061>.
4. Tereza A.M., Agafonov G.L., Anderzhanov E.K., Medvedev S.P., Khomik S.V., Petrov S.K., Chernyshov M.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 4. P. 654–659.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040247>.
5. Tarasov D.N., Tiger R.P. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. V. 13. No 3. P. 478–485.
<https://doi.org/10.1134/S1990793119030138>.
6. Volokhov V.M., Zyubina T.S., Volokhov A.V., Amosova E.S., Varlamov D.A., Lempert D.B., Yanovskii L.S. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2021. V. 15. № 1. P. 12–24.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010127>
7. Tsirelson V.G. // Moscow: Binom, 2010. 422 p.
8. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Lisina L.M., Belousova V.S., Fomichev V.T., Prochukhan K.Yu., Artsis M.I., Zaikov G.E. // Oxidation Communications. 2019. V. 42. № 1. P. 56–62.
9. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Fomichev V.T., Artsis M.I., Zaikov G.E. // Oxidation Communications. 2020. V. 43. № 1. P. 24–30.
10. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Fomichev V.T., Akchurin T.K., Artsis M.I., Zaikov G.E. // Oxidation Communications. 2020. V. 43. № 2. P. 171–176.
11. Granovsky A.A. 2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J.Comput.Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
13. Bode B.M., Gordon M.S. // Journal of Molecular Graphics. 1998. No. 16. P. 133–138.
14. Pasynkiewicz S., Boleslawski M., Sadownik A. // Journal of Organometallic Chemistry. 1976. V. 113. № 4. P. 303–309.