

УДК 544.183.26; 544.43; 539.193

РЕАКЦИЯ АТОМАРНОГО ФТОРА С БЕНЗОЛОМ

© 2024 г. С. О. Адамсон^{1,*}, Д. Д. Харлампи^{2,3}, А. С. Штыркова², С. Я. Уманский¹,
Ю. А. Дьяков^{1,4}, И. И. Морозов¹, И. Г. Степанов¹, М. Г. Голубков¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия³Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия⁴Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань

*E-mail: sergey.o.adamson@gmail.com

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 15.11.2023

Принята к публикации 07.09.2023

Бензол относится к одному из наиболее распространенных в промышленности классов химических веществ. Как правило, в атмосферу он попадает в основном вследствие техногенных аварий, а также при испарении растворителей. Бензол и его производные токсичны и негативно влияют на окружающую среду и организм человека. Поэтому вопросы трансформации бензола в атмосфере представляют повышенный интерес. В настоящей работе методом функционала плотности рассчитаны структуры и электронные энергии равновесных конфигураций и переходных комплексов систем C_6H_6F и $C_6H_6F^+$. Показано, что взаимодействие бензола с атомарным фтором может протекать по двум каналам: отщепление водорода с образованием фенил-радикала и присоединение атома фтора с образованием ипсо-фторциклогексациенил-радикала. Установлено, что для диссоциации ипсо-фторциклогексациенил-радикала на фторбензол и атомарный водород необходимо затратить около 27 ккал/моль. Это указывает на малую вероятность протекания этого процесса при низких температурах. В условиях эксперимента, когда температура атомов фтора составляет около 1000 К, происходит распад ипсо-фторциклогексациенил-радикала с образованием фторбензола. При этом протекание вторичных реакций маловероятно. Выводы, сделанные на основе анализа результатов квантовохимических расчетов, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: газофазная реакция, механизм реакции, гамильтониан реакционного пути, бензол, атомарный фтор, теория функционала плотности.

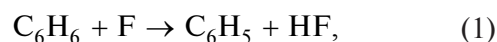
DOI: 10.31857/S0207401X24060018

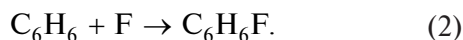
1. ВВЕДЕНИЕ

Бензол является промышленным сырьем для производства красителей, пластмасс, синтетического каучука, лекарств и т.д. При объемах мирового производства в десятки млн т/год бензол неизбежно попадает в окружающую среду, в том числе и в атмосферу. Для прогнозирования свойств атмосферы в условиях промышленного загрязнения необходимо знать кинетику реакций бензола как с ее естественными компонентами, так и с загрязнителями. Поскольку фтор и хлор используются в промышленном органическом синтезе наряду с бензолом, то их взаимодействие с бензолом в газовой фазе происходит в нижних слоях атмосферы. Это является одной из причин повышенного интереса к исследованию механиз-

мов данных реакций. Кроме того, реакция атомов фтора с бензолом может использоваться в определении структуры и свойств свободных радикалов в качестве источника фенил- и фторциклогексациенил-радикалов [1, 2] или для синтеза фторзамещенных производных бензола [3].

Анализ спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показал, что при фотолизе смеси бензола и молекулярного фтора в аргоновой матрице присутствуют фторциклогексациенил- и фенил-радикалы [1]. С учетом этого факта была предложена схема фторирования бензола, включающая реакции отрыва водорода и присоединения фтора:



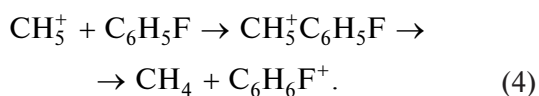


Позже образование фторциклогексанил-радикала было подтверждено экспериментами в скрещенных пучках [4–9] и аргоновой матрице [10]. Кроме того, было найдено, что при давлениях 0.4–4 атм единственным стабильным продуктом газофазного фторирования бензола является фторбензол, выход которого составляет 6–10% [11]. Для объяснения этого результата был предложен механизм образования фторбензола, включающий реакцию присоединения фтора (2) с образованием колебательно-возбужденного фторциклогексанил-радикала $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^*$, его столкновительную релаксацию и последующую диссоциацию, т.е.



Образование фторбензола также было подтверждено экспериментами в скрещенных пучках [7, 8, 12, 13] и в проточном реакторе низкого давления [2]. Помимо факта присутствия фторбензола в продуктах реакции, было найдено, что замещение (3) является ведущим каналом при фторировании бензола [2, 13, 14]. При фторировании в проточном реакторе низкого давления выход фторбензола был оценен в $80 \pm 20\%$ [2], что значительно отличается от результатов эксперимента [11].

Абсолютная величина суммарной константы скорости реакций (1) и (3) и отношение констант скоростей отрыва и замещения водорода были измерены при комнатной температуре в проточном реакторе низкого давления с масс-спектрометрическим контролем продуктов [2]. Относительные скорости этих реакций были независимо оценены методом конкурирующих реакций [15, 16]. Отдельно оценивались абсолютное и относительное значения констант скорости реакции (1) отрыва водорода [17]. Следует отметить, что применение масс-спектрометрии для анализа состава реакционной смеси в методе конкурирующих реакций может приводить к систематическим ошибкам в значениях константы скорости. В частности, в присутствии метана [15] фторбензол должен взаимодействовать с ионами CH_5^+ с образованием интермедиата $\text{CH}_5^+\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ [18] и его последующей диссоциацией в камере масс-спектрометра:



Степень влияния этих процессов на выход фторбензола на сегодняшний день недостаточно изучена.

Цель данной работы – расчет структуры и электронных энергий равновесных конфигураций и переходных комплексов системы $\text{F} + \text{C}_6\text{H}_6$, результаты которого позволят сделать вывод о возможном механизме реакций отрыва и замещения водорода в бензоле. Актуальность исследования обусловлена тем, что единственная близкая по теме теоретическая работа других авторов [19] была посвящена исключительно рассмотрению структуры и свойств комплексов бензола с галогенами, в том числе и изомеров фторциклогексанил-радикала. Механизмы упомянутых выше реакций в ней не рассматривались.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Для определения каналов реакции было использовано приближение гамильтониана реакционного пути. Поскольку в реакциях (1) и (3) участвуют молекулы и радикалы, включающие 40–50 электронов, для расчета стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) основного электронного состояния системы $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$ был использован метод функционала плотности. Вид функционала и тип базиса атомных орбиталей (АО), обеспечивающих разумное согласие результатов с референсными данными, уточнялись по результатам калибровочных расчетов. Так как ранее в работах [20–22] было показано, что гибридные метафункционалы семейств M06–M08 позволяют оценивать термодинамические эффекты в реакциях органических соединений с хорошей точностью, то в качестве кандидатов рассматривались функционалы M06, M06-2X и M08-HX. Расчеты проводились с использованием следующих базисных наборов: А – 6–31++G** [23–25], Б – aug-cc-pVDZ [26, 27] и В – cc-pVTZ [26]. В качестве модельных систем для сравнения функционалов и базисов АО были использованы двухатомные молекулы HF, CF и F_2 . Все расчеты проводились с использованием пакета неэмпирических программ GAMESS US [28, 29].

Сравнение полученных результатов показало, что для молекул HF и CF лучшее согласие с экспериментальными данными [30–32] для равновесного межъядерного расстояния R_e , колебательной постоянной ω_e и энергии диссоциации D_e наблюдается в базисе В (функционал M08-HX). Отклонение для R_e здесь составляет не более $0.002 \text{ \AA}$, для ω_e – около 10 см^{-1} и для D_e – менее 0.15 эВ (3.5 ккал/моль). В остальных случаях добиться одновременного воспроизведения целевых параметров для HF и CF

Таблица 1. Значения параметров R_e (в Å), ω_e (в см^{-1}) и D_e (в эВ) для молекул HF, CF и F_2

Метод	Базис АО	HF ($X^1\Sigma^+$)			CF($X^2\Pi$)			$F_2 (X^1\Sigma_g^+)$		
		R_e	ω_e	D_e	R_e	ω_e	D_e	R_e	ω_e	D_e
B3LYP	A	0.9277	4075	5.96	1.2901	1270	5.65	1.4117	1034	1.51
	Б	0.9259	4066	5.97	1.2906	1244	5.62	1.4031	1025	1.52
	В	0.9225	4094	5.94	1.2761	1305	5.80	1.3976	1053	1.63
M06	A	0.9196	4225	6.11	1.2786	1331	5.73	1.3928	1046	1.38
	Б	0.9182	4238	6.09	1.2785	1305	5.67	1.3834	1039	1.38
	В	0.9153	4230	6.04	1.2622	1371	5.91	1.3767	1074	1.51
M06-2X	A	0.9227	4180	5.93	1.2781	1337	5.67	1.3797	1145	1.35
	Б	0.9212	4167	5.94	1.2788	1311	5.66	1.3712	1137	1.39
	В	0.9183	4193	5.94	1.2681	1358	5.78	1.3667	1163	1.48
M08-HX	A	0.9234	4128	6.10	1.2842	1294	5.65	1.3821	1140	1.41
	Б	0.9213	4113	6.10	1.2848	1261	5.64	1.3730	1133	1.43
	В	0.9183	4135	6.05	1.2726	1316	5.73	1.3686	1157	1.52
CCSD(T)	A	0.9250	4123	5.77	1.3012	1253	5.26	1.4571	850	1.30
	Б	0.9239	4080	5.84	1.3056	1206	5.20	1.4498	827	1.30
	В	0.9163	4193	5.97	1.2735	1332	5.61	1.4136	922	1.53
Эксперимент	—	0.9168 ^{а, б}	4138 ^а	6.11 ^в 6.14 ^б	1.2718 ^а	1308 ^{а, г}	5.50 ^д 5.75 ^е	1.4119 ^а	917 ^а	1.66 ^{а, в, ж}

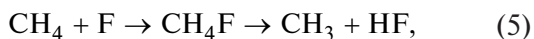
^{а–д}) Данные работ [30, 31, 33, 32, 34] соответственно.

^е) Данные работы [35], для оценки энергии основного колебательного состояния ($v = 0$) использованы молекулярные постоянные из работы [30].

^ж) Данные работы [36].

не удастся (см. табл. 1). Для молекулы F_2 наилучшие результаты были получены в базисе минимального размера (A) с функционалом B3LYP. В этом случае ошибка для R_e составляет менее 0.001 Å, а для ω_e — около 50 см^{-1} . В базисах Б и В ошибки оказываются значительно больше: 0.02–0.04 Å для R_e и 120–150 см^{-1} для ω_e . Поскольку для F_2 значительные ошибки наблюдаются у всех опробованных функционалов семейств M06–M08 (см. табл. 1), то следует предположить, что функционалы этого семейства неприменимы к расчету сильно коррелированных многоэлектронных систем. Рассматриваемая система $F + C_6H_6$ содержит единственный атом фтора, что позволяет считать сильные корреляционные эффекты маловероятными. Поэтому для поиска стационарных точек ППЭ был выбран функционал M08-HX (базис В).

Для оценки точности выбранной методики были проведены расчеты энергий переходных комплексов и равновесных геометрических конфигураций стабильных участников реакции отрыва водорода:



константа скорости которой близка к константе реакции (1) [17]. Реакция (5) имеет два канала: $CH_4 + F(^2P_{3/2})$ и $CH_4 + F(^2P_{1/2})$, с разными переход-

ными комплексами и состояниями продуктов. Различие этих каналов по энергии составляет около 400 см^{-1} (1.14 ккал/моль). На сегодняшний день используемые экспериментальные методы не предполагают отдельного измерения констант скорости реакции (5) для компонентов $F(^2P_{3/2})$ и $F(^2P_{1/2})$ [37, 38]. Как следствие, оба компонента должны присутствовать в реакционной смеси в соотношении, зависящем от способа получения атомарного фтора. Поскольку экспериментальная энергия активации реакции (5), составляющая 0.4–1.9 ккал/моль [39, 40], близка к разности энергий между состояниями $F(^2P_{3/2})$ и $F(^2P_{1/2})$, то результаты измерения константы скорости невозможно объяснить без учета тонкой структуры ППЭ основного электронного состояния системы $CH_4 + F$.

Теоретические оценки энтальпии ΔH_R^0 реакции (5) в стандартных условиях (здесь и далее предполагается, что давление $p = 101\,325$ Па, температура $T = 298.15$ К) при расширении базисов АО сходятся к экспериментальному значению. При этом для выбранной методики расчета (функционал M08-HX, базис cc-pVTZ) энтальпия реакции (5) составляет $\Delta H_R^0 = -28.9$ ккал/моль, что на 2.4 ккал/моль больше

Таблица 2. Относительная энергия E переходного комплекса $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$ и энтальпия ΔH_R° реакции (5)

Базис АО	E , ккал/моль			ΔH_R° , ккал/моль		
	CCSD(T) ^a	B3LYP ^b	M08-HX	CCSD(T) ^a	B3LYP	M08-HX
cc-pVDZ	2.4	—	–1.9	–21.1	–22.7	–23.3
cc-pVTZ	–0.1	—	–1.5	–28.3	–28.5	–28.9
cc-pVQZ	–0.6	—	–1.2	–30.3	–30.1	–29.9
aug-cc-pVDZ	–0.8	—	–2.1	–29.1	–30.8	–31.2
aug-cc-pVTZ	–1.7	—	–1.5	–30.7	–30.9	–30.6
aug-cc-pVQZ	–0.9	—	–1.0	–31.2	–31.1	–30.8
Эксперимент	1.85 ^b , 0.43 ^г			–31.5 ^л , –31.3 ^е		

^{a)} Равновесные геометрические конфигурации получены в том же базисе АО с использованием функционала M08-HX.

^{b)} В расчетах с функционалом B3LYP переходное состояние не обнаруживается.

^{в-г)} Данные работ [39], [40], [41], [37] соответственно.

экспериментального значения [37] (см. табл. 2). Значения относительных энергий переходного комплекса (за нуль здесь принята полная энергия исходных реагентов с поправкой на энергию основных колебательных состояний), рассчитанные в базисах cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ (функционал M08-HX) попадают в интервал от –1.5 до –1.0 ккал/моль. Для тех же базисов АО значения относительных энергий переходного комплекса, полученные с использованием приближения связанных кластеров CCSD(T), лежат в интервале от –1.7 до –0.1 ккал/моль (см. табл. 2). Полученные оценки значительно отличаются от экспериментальных значений энергии активации, но согласуются с независимыми теоретическими оценками, значения которых лежат в интервале от –0.65 до –0.07 ккал/моль [38].

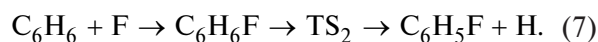
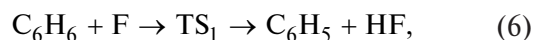
Различия между экспериментальными и теоретическими значениями энергии активации реакции (5) следует рассматривать как систематическую ошибку, возникающую из-за отсутствия учета релятивистских эффектов (тонкой структуры) как при построении ППЭ, так и при проведении экспериментов. Тем не менее близкие значения экспериментальных и теоретических значений констант скорости указывают на возможность использования нерелятивистских полуэмпирических ППЭ для интерпретации экспериментов [37, 38].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены равновесные геометрические конфигурации ипсо-, орто-, мета-, парафторциклогексадиенил-радикалов $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$, ван-дерваальсова комплекса $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}\cdot\text{H}$ и переходных комплексов, отвечающих реакциям (1)–(3), рассчитанные с помощью выбранного варианта функционала

плотности (M08-HX, базис B). Кроме того, были найдены равновесные геометрические конфигурации катионов изомерных фторциклогексадиенил-радикалов и переходные комплексы, отвечающие их изомеризации и распаду (см. табл. 3). Структурные модели изомерных фторциклогексадиенил-радикалов и переходных комплексов представлены на рис. 1 и 2. Межъядерные расстояния и валентные углы в ипсо-фторциклогексадиенил-радикале согласуются с соответствующими значениями, рассчитанными с применением функционалов B3LYP и BH&NLYP [19]. Структурные параметры для заряженных изомеров $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$ и их переходных комплексов также согласуются с результатами предыдущих исследований [42–45].

На основании анализа стационарных точек и путей реакции для ППЭ основного электронного состояния системы $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{F}$ можно предположить протекание следующих реакций:



Для реакции отрыва водорода (6) относительная энергия продуктов составляет $E(6) = E(\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HF}) = -21.1$ ккал/моль (рис. 3). Теоретическая оценка энтальпии реакции в стандартных условиях составляет $\Delta H_R^\circ(5) = -20.5$ ккал/моль, что согласуется с экспериментальными значениями: –25.0 ккал/моль [2] и –25.9 ккал/моль [15, 16]. Экспериментальных оценок энергии активации для реакции (6) не проводилось, однако было показано, что в образующемся в ходе реакции фтороводороде максимально заселенными оказываются ровибронные уровни с колебательными квантовыми числами $\nu = 1$ (0.42–0.60) и $\nu = 2$ (0.30–0.40). На основании этого было сделано предположение о том, что барьер

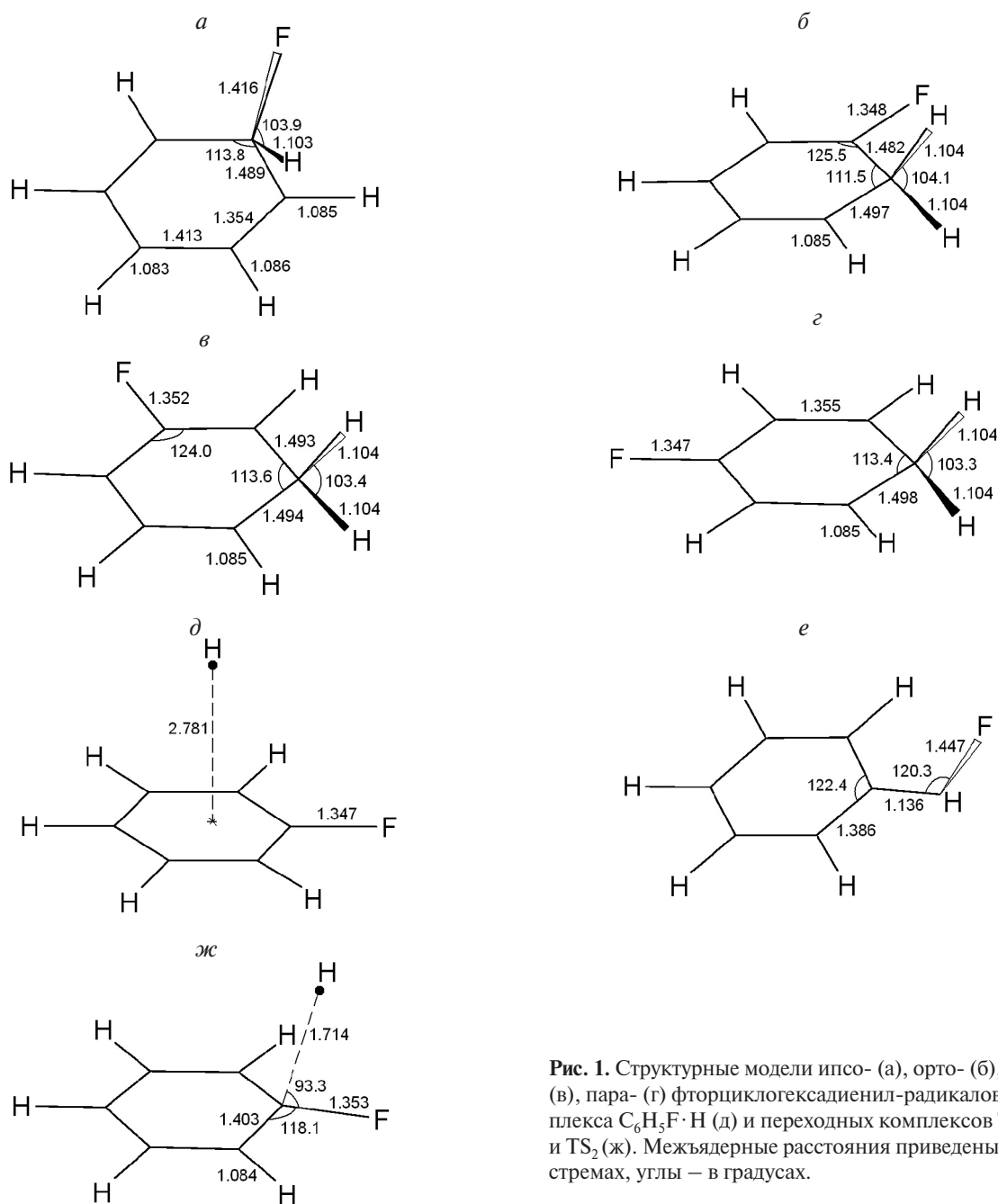


Рис. 1. Структурные модели ипсо- (а), орто- (б), мета- (в), пара- (г) фторциклогексадиенил-радикалов, комплекса $C_6H_5F \cdot H$ (д) и переходных комплексов TS_1 (е) и TS_2 (ж). Межъядерные расстояния приведены в ангстремах, углы — в градусах.

активации близок к порогу реакции (энергии исходных реагентов) [13, 17]. Теоретическое значение относительной энергии переходного состояния $E(TS_1) = -2.9$ ккал/моль оказывается на 4.4 ккал/моль ниже суммы энергий фенил-радикала и колебательно-возбужденного фтороводорода с $\nu = 2$ (см. рис. 3), что не противоречит экспериментальным результатам.

Процесс замещения водорода (7) начинается с безбарьерного присоединения атома фтора к молекуле бензола с образованием ипсо-фторциклогексадиенил-радикала. Относительная энергия и эн-

тальпия реакции в стандартных условиях составляют (см. рис. 3):

$$E(ipso-C_6H_6F) = -33.3 \text{ ккал/моль}, \quad (8)$$

$$\Delta H_R^\circ(ipso-C_6H_6F) = -33.9 \text{ ккал/моль}. \quad (9)$$

Найденное значение относительной энергии (8) хорошо согласуется с величинами -28.9 и -34.0 ккал/моль, рассчитанными в работе [19] с применением функционалов $BH\&NLYP$ и $B3LYP$ соответственно. Энтальпия образования ипсо-фторциклогексадиенила согласуется с теоретическим

Таблица 3. Основные свойства стабильных участников и переходных комплексов реакций отрыва и замещения водорода. Электронные энергии E_{el} и энергии основных колебательных состояний E_{ZPE} приведены в а.е., вращательные постоянные A, B, C – в см⁻¹

Интермедиат	Симметрия	E_{el}	E_{ZPE}	Вращательные постоянные		
				A	B	C
C ₆ H ₆ (бензол)	D_{6h}	-232.272728	0.100943	0.191627	0.191568	0.095799
Ипсо-C ₆ H ₆ F	C_s	-332.052150	0.102067	0.164504	0.086938	0.061077
Орто-C ₆ H ₆ F	C_s	-332.057841	0.101582	0.176125	0.083502	0.057234
Мета-C ₆ H ₆ F	C_s	-332.055540	0.101194	0.176568	0.082452	0.056778
Пара-C ₆ H ₆ F	C_s	-332.054249	0.101224	0.178196	0.081805	0.056636
C ₆ H ₅ F·H	C_s	-332.016714	0.094209	0.175458	0.082774	0.059285
C ₆ H ₅ (фенил)	C_{2v}	-231.580403	0.087849	0.211608	0.188592	0.099719
C ₆ H ₅ F	C_{2v}	-331.512398	0.092807	0.190805	0.086191	0.059372
TS ₁	C_s	-331.999392	0.097821	0.178590	0.061472	0.047088
TS ₂	C_s	-332.002118	0.094882	0.181664	0.084046	0.058891
HF	$C_{\infty v}$	-100.447456	0.009419	0.00000	20.869525	20.869525
F		-99.725232	–	–	–	–
H		-0.499810	–	–	–	–
Ипсо-C ₆ H ₆ F ⁺	C_s	-331.774657	0.102266	0.174515	0.085669	0.058663
Орто-C ₆ H ₆ F ⁺	C_s	-331.803116	0.103179	0.179398	0.084788	0.058169
F-C ₆ H ₆ F ⁺	C_s	-331.752715	0.101184	0.183284	0.078364	0.055143
C ₆ H ₅ ⁺	C_{2v}	-231.274621	0.085622	0.229556	0.181645	0.101405
TS _{oi}	C_I	-331.770214	0.100731	0.180277	0.085217	5.851448
TS _{if}	C_s	-331.705236	0.097587	0.180956	0.082377	0.057044
TS _{of}	C_I	-331.705170	0.097199	0.180974	0.084688	0.058268

$$E(7) = E(\text{C}_6\text{H}_5\text{F} + \text{H}) = -14.6 \text{ ккал/моль.} \quad (11)$$

Теоретическая оценка энтальпии реакции в стандартных условиях составляет

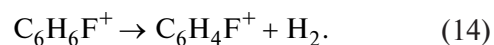
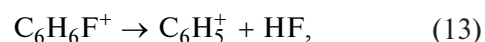
$$\Delta H_R^\circ(7) = -14.4 \text{ ккал/моль,} \quad (12)$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными: -15.0 ккал/моль [2] и -12.7 ккал/моль [15, 16].

Как было указано выше, образование фторбензола подтверждено во многих экспериментах [2, 8, 10, 11, 13], однако его выход зависит от условий проведения эксперимента: давления и температуры реакционной смеси, количеств исходных реагентов, степени их разбавления, типа буферного газа и т.д. Учитывая, что минимальный выход в 6–10% был зафиксирован при фторировании бензола в замкнутом объеме с радиохроматографическим контролем продуктов реакции [11], а максимальный в 80% – в проточном реакторе низкого давления с масс-спектрометрическим контролем [2], можно предположить три варианта процесса образования фторбензола [46]. В первом варианте фторбензол является продуктом распада молекулярного иона

C₆H₆F⁺ непосредственно в камере масс-спектрометра. Во втором фторбензол образуется за счет рекомбинации фторциклогексадиенил-радикала или его изомеров с фенил-радикалом. В третьем фторбензол является продуктом диссоциации ипсо-фторциклогексадиенил-радикала в соответствии с механизмом реакции (7).

Из анализа экспериментальных результатов следует, что ион C₆H₆F⁺ имеет два основных канала диссоциации:



Канал (13) является низшим по энергии, порог канала (14) лежит на 20.3 ккал/моль выше порога (13). Основным стабильным продуктом диссоциации является HF, что соответствует распаду бензола в канале (13). Парциальный вклад в диссоциацию канала (14) не превышает 4% [42, 44, 45]. Анализ спектра энергий отдачи продуктов реакции показал, что брутто-реакции (13) соответствуют несколько процессов, общим продуктом которых является HF, что подтверждается расчетами ППЭ иона C₆H₆F⁺ [42].

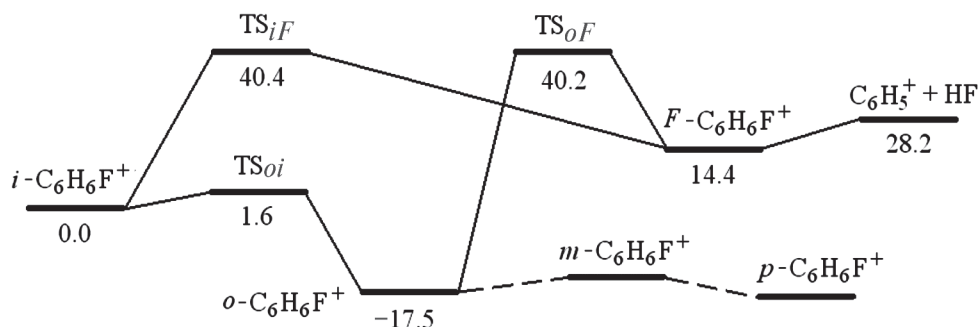


Рис. 4. Реакции изомеризации и распада катиона $C_6H_6F^+$. Относительные энергии приведены в ккал/моль.

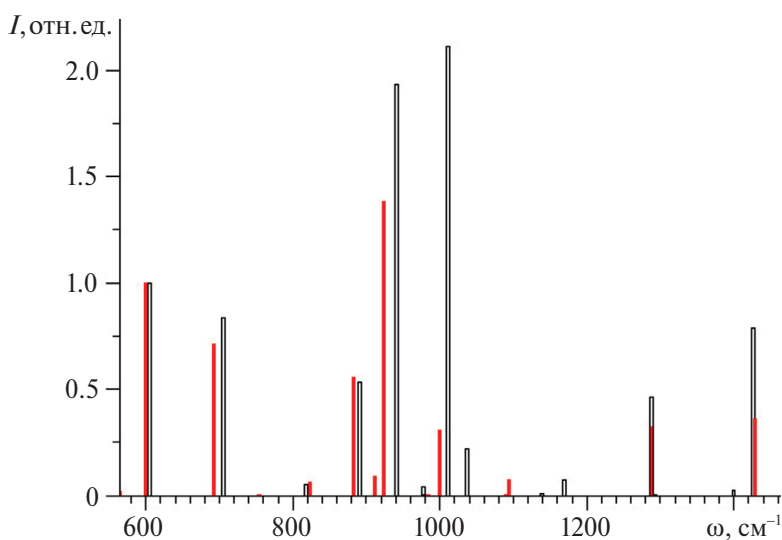


Рис. 5. Линии поглощения радикала C_6H_6F в ИК-области спектра: красные темные линии — данные эксперимента [10], белые прямоугольники — масштабированные значения рассчитанных частот фундаментальных колебаний (масштабирующий множитель — 0.98).

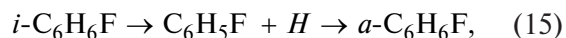
Расчеты авторов подтверждают этот механизм: отклонения в относительных энергиях стабильных изомеров и переходных состояний не превышают 2 ккал/моль (см. рис. 4).

Теоретический механизм предсказывает возможность перегруппировки орто- и ипсо-изомеров $C_6H_6F^+$ в ион-дипольный комплекс $C_6H_5^+ \cdot HF$ (F-изомер) с последующей безбарьерной диссоциацией на $C_6H_5^+$ и HF. Этот результат частично подтверждается экспериментом: в ИК-области спектра поглощения реакционной смеси были идентифицированы отдельные линии орто- и пара-изомеров ионов $C_6H_6F^+$ [44] и ион-дипольного комплекса $C_6H_5^+ \cdot HF$ (F-изомера) [18, 43, 45]. Кроме того, была показана возможность диссоциации орто- и ипсо-изомеров $C_6H_6F^+$ через метастабильные колебательные состояния, минуя стадию образования F-изомера [45].

Таким образом, версию с образованием фторбензола в результате распада $C_6H_6F^+$ следует отбросить, поскольку основными стабильными продук-

тами распада последнего являются HF и H_2 , а не фторбензол. Далее перейдем к рассмотрению возможности образования фторбензола за счет вторичных реакций.

Брутто-формуле C_6H_6F соответствуют четыре устойчивых изомера, различающихся положением “лишнего” атома водорода относительно связи C—F (см. рис. 1). Поскольку деформация углеродного каркаса требует значительных затрат энергии, относительные энергии переходных комплексов, отвечающих перегруппировкам изомеров друг в друга, должны быть близки к энергии разрыва связи C—H. Отсюда следует, что изомеризация ипсо-фторциклогексанил-радикала может рассматриваться как последовательность из двух реакций:



где символ “i” соответствует ипсо-изомеру, а символ “a” — любому из изомеров C_6H_6F . Сравнение полос поглощения в ИК-спектре [10] с частотами

Таблица 4. Частоты фундаментальных колебаний и интенсивности полос поглощения изомерных радикалов C_6H_6F

Частота колебания ^а , см ⁻¹						Интенсивность поглощения, отн. ед.					
1 ^б	2 ^в	3 ^г	4 ^д	5 ^е	6 ^ж	1	2	3	4	5	6
599	605	568	565	588	611	3.089	2.164	0.655	0.375	0.180	0.773
693	705	663	675	706	699	2.195	1.807	33.53	11.21	9.373	141.3
823	818	779	791	764	815	0.204	0.117	8.945	3.119	4.619	177.5
883	892	900	900	873	836	1.708	1.160	6.334	2.530	1.347	0.086
912	—	—	—	—	—	0.283	—	—	—	—	—
924	941	927	919	920	914	4.266	4.187	3.176	2.596	3.826	61.68
1000	1012	991	1020	973	1029	0.947	4.563	3.789	1.892	0.200	20.40
1094	1089	1081	1062	1128	1147	0.221	0.003	1.296	0.045	0.008	6.413
1287	1288	1278	1295	1310	1290	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1428	1427	1423	1414	1452	1469	1.115	1.709	21.59	2.300	20.07	13.90
χ^2	27.04	66.30	67.01	83.35	88.96	χ^2	3.85	38.93	10.15	20.97	233.9

^{а)} Частоты фундаментальных колебаний рассчитаны с масштабирующим множителем 0.98.

^{б)} Частоты, отвечающие положению максимумов, и интенсивности полос поглощения по данным эксперимента [10].

^{в)} Данные для ипсо- C_6H_6F . В таблицу не включены следующие частоты колебаний: 978 (сл), 1037 (сл), 1169 (сл) и 1399 (сл). Здесь и ниже обозначение “сл” соответствует малой, а “с” — большой интенсивности поглощения.

^{г)} Орто- C_6H_6F . Не включены следующие частоты колебаний: 931 (сл), 1195 (с), 1306 (сл), 1403 (с), 1406 (сл).

^{д)} Мета- C_6H_6F . Не включены следующие частоты колебаний: 564 (с), 748 (с), 783 (с), 975 (сл), 1152 (сл), 1187 (с), 1267 (с), 1364 (сл), 1400 (с).

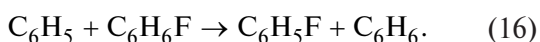
^{е)} Пара- C_6H_6F . Не включены следующие частоты колебаний: 955 (сл), 958 (с), 1135 (с), 1201 (с), 1256 (с), 1390 (сл), 1411 (с).

^{ж)} Комплекс $C_6H_5F \cdot H$. Не включены следующие частоты колебаний: 770 (с), 1071 (с), 1149 (с), 1243 (сл), 1314 (сл).

Примечание: χ^2 — квадратный корень от суммы квадратов невязок.

фундаментальных колебаний ипсо-фторциклогексадиенил-радикала, рассчитанными в приближении “жесткий ротатор — гармонический осцилятор”, позволяет сделать вывод о том, что частоты и интенсивности экспериментальных и рассчитанных колебаний в большинстве случаев близки (см. рис. 5). Полосы поглощения при 1000 и 1094 см⁻¹ многократно различаются по интенсивностям, а полоса при 912 см⁻¹ не совпадает ни с одной из рассчитанных частот фундаментальных колебаний (см. табл. 4). Сравнение с частотами фундаментальных колебаний других изомеров совпадения с экспериментальными полосами не дает, т.е. в эксперименте [10] изомеризация не обнаруживается.

Так как вместе с ипсо-фторциклогексадиенилом в матрице присутствуют продукты его диссоциации (фенил-радикал и фторбензол) [10], то можно считать, что их появление не является следствием изомеризации *i*- C_6H_6F . Соответственно, ее можно считать маловероятной и в условиях газофазных экспериментов [2, 8, 13, 15, 16]. Тогда можно предположить, что фторбензол образуется в результате комбинации радикалов C_6H_6F и C_6H_5 :



Данная реакция является экзотермической. Теоретическая оценка энтальпии реакции дает

$$\Delta H_R^\circ (298 \text{ K}) = -94.10 \text{ ккал/моль}, \quad (17)$$

что указывает на возможность протекания этой реакции. В масс-спектре продуктов фторирования бензола присутствуют пики молекулярных ионов фторбензола ($m/z = 96$) и, в значительно меньшем количестве, фенил-радикала ($m/z = 77$), однако отсутствует пик молекулярного иона бензола ($m/z = 78$) [2]. Поскольку в заметных количествах бензол в смеси отсутствует, то значительная роль реакции (16) в образовании фторбензола тоже маловероятна.

Остается предположить, что фторбензол образуется в результате двухканальной реакции атома F с C_6H_6 (см. (6), (7)), идущей по каналу (7) через промежуточный комплекс $C_6H_6F^*$. В этом случае необходимо объяснить, почему при комнатной температуре преодолевается барьер в 26.9 ккал/моль, активирующий диссоциацию *i*- C_6H_6F (см. рис. 3). Можно указать как минимум на две причины протекания этой реакции. Во-первых, энергия переходного комплекса ниже энергий исходных реагентов, и ипсо-фторциклогексадиенил-радикал в процессе релаксации может сохранять энергию, достаточную

для распада на фторбензол и атом водорода. Во-вторых, в большинстве исследований источником атомов фтора была реакция диссоциации $F_2 \rightarrow 2F$, активируемая термически [4–9, 12, 13] при пороге термической атомизации фтора 650 К [12]. Измерения температуры в зоне реакции не проводились, однако в одной из работ она оценивалась как среднее арифметическое температур бензола и атомарного фтора и составила 660–700 К [12, 13]. Данная оценка, несмотря на ее приближенный характер, также подтверждает возможность образования фторбензола в реакции (7). Отметим, что в работах [15, 16, 47, 48] степень диссоциации F_2 под действием высокочастотного разряда оценивается в 97%, что свидетельствует о более высокой температуре реакционной смеси по сравнению с экспериментами [12, 13].

Полученная квантовохимическая информация о реагентах и переходных комплексах может быть использована для расчета констант скорости в рамках статистической теории химических реакций. Для этого по аналогии с реакцией (5) необходимо скорректировать ошибки в относительных энергиях переходного комплекса и продуктов реакции (6). Учитывая, что энергия активации этой реакции должна мало отличаться от энергии активации реакции (5), оцениваемой в 1 ккал/моль, ошибку расчета относительной энергии переходного комплекса можно оценить в $(-3.9) \div (-4.0)$ ккал/моль. Соответственно, ошибка расчета для продуктов реакции должна составлять 4.5–5.0 ккал/моль.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных расчетов предсказано, что взаимодействие бензола с атомарным фтором может протекать по двум каналам: отщепление водорода с образованием фенил-радикала и присоединение фтора с образованием ипсо-фторциклогексадиенил-радикала. Полученные результаты полностью соответствуют экспериментальным данным. Количественные оценки энтальпий образования интермедиатов и продуктов реакций хорошо согласуются как с их экспериментальными значениями, так и с величинами, найденными в независимых расчетах.

Показано, что при комнатной температуре диссоциация ипсо-фторциклогексадиенил-радикала на фторбензол и атомарный водород маловероятна, так как эта стадия реакции имеет достаточно высокий барьер активации. Наблюдаемую экспериментально диссоциацию $i-C_6H_5F$ с образованием фторбензола можно объяснить тем, что температуры

атомов фтора порядка 1000 К достаточно для иницирования этой реакции. При этом образование фторбензола за счет протекания вторичных реакций с участием ипсо-фторциклогексадиенил-радикала и его однозарядного катиона маловероятно. Настоящее исследование является продолжением цикла работ ФИЦ ХФ РАН [15, 16, 46–49] о влиянии органических загрязнителей на окружающую среду.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4) и при финансовой поддержке Министерством науки и технологии Тайваня (грант MOST 111-2111-M-001-008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cochran E.L., Adrian F.J., Bowers V.A. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 10. P. 2083; <https://doi.org/10.1021/j100909a006>
2. Ebrecht J., Hack W., Wagner H.G. // Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 5. P. 619; <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
3. Vasek A.H., Sams L.C. // J. Fluor. Chem. 1974. V. 3. № 3–4. P. 397; [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82640-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82640-8)
4. Parson J.M., Lee Y.T. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 9. P. 4658; <https://doi.org/10.1063/1.1677917>
5. Parson J.M., Shobatake K., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1402; <https://doi.org/10.1063/1.1680198>
6. Parson J.M., Shobatake K., Lee Y.T. et al. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1973. V. 55. P. 344; <https://doi.org/10.1039/dc9735500344>
7. Shobatake K., Parson J.M., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1427; <https://doi.org/10.1063/1.1680200>
8. Shobatake K., Lee Y.T., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1435; <https://doi.org/10.1063/1.1680201>
9. Grover J.R., Wen Y., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 2. P. 938; <https://doi.org/10.1063/1.455162>
10. Jacox M.E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 5. P. 670; <https://doi.org/10.1021/j100394a016>
11. Cramer J.A., Rowland F.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 21. P. 6579; <https://doi.org/10.1021/ja00828a006>
12. Moehlmann J.G., Gleaves J.T., Hudgens J.W. et al. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 4790; <https://doi.org/10.1063/1.1680982>
13. Moehlmann J.G., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3061; <https://doi.org/10.1063/1.430904>

14. Obara M., Fujioka T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1975. V. 14. № 8. P. 1183;
<https://doi.org/10.1143/JJAP.14.1183>
15. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 10. С. 1484;
<https://doi.org/10.31857/S0044453720100295>
16. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 30;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21100125>
17. Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898;
<https://doi.org/10.1021/j100524a019>
18. Mason R.S., Parry A.J., Milton D.M.P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 10. P. 1373;
<https://doi.org/10.1039/ft9949001373>
19. Tsao M.L., Hadad C.M., Platz M.S. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 27. P. 8390;
<https://doi.org/10.1021/ja035095u>
20. Zhao Y., Truhlar D.G. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 2. P. 157;
<https://doi.org/10.1021/ar700111a>
21. Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Chem. Theor. Comp. 2008. V. 4. № 11. P. 1849;
<https://doi.org/10.1021/ct800246v>
22. Адамсон С.О. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 76;
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16010027>
23. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 5. P. 2257;
<https://doi.org/10.1063/1.1677527>
24. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. № 3. P. 213;
<https://doi.org/10.1007/BF00533485>
25. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W. et al. // J. Comput. Chem. 1983. V. 4. № 3. P. 294;
<https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>
26. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007;
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
27. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 9. P. 6796;
<https://doi.org/10.1063/1.462569>
28. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347;
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
29. Gordon M.S., Schmidt M.W. // Theory and Applications of Computational Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167;
<https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50084-6>
30. Huber K.P., Herzberg G. // In: Molecular Spectra and Molecular Structure. Boston: Springer, 1979. P. 8;
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2
31. Feller D., Peterson K.A. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1997. V. 400. № 1–3. P. 69;
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)90269-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)90269-4)
32. Gondal M.A., Rohrbeck W., Urban W. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 100. № 2. P. 290;
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(83\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(83)90087-5)
33. Darwent B. Bond dissociation energies in simple molecules. Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1970;
<https://doi.org/10.6028/NBS.NSRDS.31>
34. Porter T.L., Mann D.E., Acquista N. // J. Mol. Spectrosc. 1965. V. 16. № 2. P. 228;
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90121-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90121-9)
35. Hildenbrand D.L. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 32. № 3. P. 523;
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85231-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85231-6)
36. Colbourn E.A., Dagenais M., Douglas A.E. et al. // Can. J. Phys. 1976. V. 54. № 13. P. 1343;
<https://doi.org/10.1139/p76-159>
37. Burgess D.R., Manion J.A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2021. V. 50. № 2. 023102;
<https://doi.org/10.1063/5.0028874>
38. Espinosa-García J., Bravo J.L., Rangel C. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 14. P. 2761;
<https://doi.org/10.1021/jp0688759>
39. Foon R., Reid G.P. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 3513;
<https://doi.org/10.1039/tf9716703513>
40. Persky A. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. № 4–6. P. 390;
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01154-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01154-3)
41. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 3. P. 521;
<https://doi.org/10.1063/1.556011>
42. Hrusak J., Schroeder D., Weiske T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 5. P. 2015;
<https://doi.org/10.1021/ja00058a057>
43. Solcà N., Dopfer O. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 5. P. 1421; <https://doi.org/10.1021/ja021036p>
44. Dopfer O., Solcà N., Lemaire J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 35. P. 7881;
<https://doi.org/10.1021/jp052907v>
45. Dopfer O. // J. Phys. Org. Chem. 2006. V. 19. № 8–9. P. 540;
<https://doi.org/10.1002/poc.1053>
46. Adamson S.O., Kharlampidi D.D., Shtyrkova A.S. et al. // Atoms. 2023. V. 11. № 10. 132;
<https://doi.org/10.3390/atoms11100132>
47. Васильев Е.С., Карпов Г.В., Шпартава Д.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 10;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22050119>
48. Морозов И.И., Васильев Е.С., Бутковская Н.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 26;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23100114>
49. Морозов И.И., Васильев Е.С., Волков Н.Д. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41, № 10. С. 16;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22100089>

REACTION OF ATOMIC FLUORINE WITH BENZENE

S.O. Adamson^{1,*}, D.D. Kharlampidi^{2,3}, A.S. Shtyrkova², S.Y. Umanskii¹,
Y.A. Dyakov^{1,4}, I.I. Morozov¹, I.G. Stepanov¹, M.G. Golubkov¹

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia*

³ *RUDN University, Moscow, Russia*

⁴ *Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei, Republic of China*

*E-mail: sergey.o.adamson@gmail.com

Benzene is one of the most common classes of chemicals in industry. As a rule, it enters the atmosphere as a result of man-made accidents, during the evaporation of solvents, etc. Benzene and its derivatives are toxic and have a negative impact on the environment and the human body. Therefore, issues of benzene transformation in the atmosphere are of increased interest. In present work, the structures and electronic energies of equilibrium configurations and transition complexes of the C_6H_6F and $C_6H_6F^+$ systems are calculated using the density functional theory. It has been shown that the interaction of benzene with atomic fluorine can proceed through two channels, i.e. the elimination of hydrogen with the formation of a phenyl radical and the addition of a fluorine atom with the formation of an ipso-fluorocyclohexadienyl radical. It has been established that for the dissociation of ipso-fluorocyclohexadienyl radical into fluorobenzene and atomic hydrogen, it is necessary to expend about 27 kcal/mol. This indicates a low probability of this process occurring at low temperatures. Under experimental conditions, when the temperature of fluorine atoms is about 1000 K, the ipso-fluorocyclohexadienyl radical decomposes to form fluorobenzene. In this case, the occurrence of secondary reactions is unlikely. The conclusions drawn from the analysis of the results of quantum chemical calculations are in good agreement with the experimental data.

Keywords: gas-phase reaction, reaction mechanism, Hamiltonian of the reaction path, benzene, atomic fluorine, density functional theory.

REFERENCES

1. Cochran E.L., Adrian F.J., Bowers V.A. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 10. P. 2083; <https://doi.org/10.1021/j100909a006>
2. Ebrecht J., Hack W., Wagner H.G. // Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 5. P. 619; <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
3. Vasek A.H., Sams L.C. // J. Fluor. Chem. 1974. V. 3. № 3–4. P. 397; [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82640-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82640-8)
4. Parson J.M., Lee Y.T. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 9. P. 4658; <https://doi.org/10.1063/1.1677917>
5. Parson J.M., Shobatake K., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1402; <https://doi.org/10.1063/1.1680198>
6. Parson J.M., Shobatake K., Lee Y.T. et al. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1973. V. 55. P. 344; <https://doi.org/10.1039/dc9735500344>
7. Shobatake K., Parson J.M., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1427; <https://doi.org/10.1063/1.1680200>
8. Shobatake K., Lee Y.T., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1435; <https://doi.org/10.1063/1.1680201>
9. Grover J.R., Wen Y., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 2. P. 938; <https://doi.org/10.1063/1.455162>
10. Jacox M.E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 5. P. 670; <https://doi.org/10.1021/j100394a016>
11. Cramer J.A., Rowland F.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 21. P. 6579; <https://doi.org/10.1021/ja00828a006>
12. Moehlmann J.G., Gleaves J.T., Hudgens J.W. et al. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 4790; <https://doi.org/10.1063/1.1680982>
13. Moehlmann J.G., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3061; <https://doi.org/10.1063/1.430904>
14. Obara M., Fujioka T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1975. V. 14. № 8. P. 1183; <https://doi.org/10.1143/JJAP.14.1183>
15. Vasiliev E.S., Volkov N.D., Karpov G.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B 2020. V. 94. P. 2004; <https://doi.org/10.1134/S0036024420100295>
16. Vasiliev E.S., Volkov N.D., Karpov G.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B 2021. V. 15. P. 789; <https://doi.org/10.1134/S1990793121050213>
17. Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898; <https://doi.org/10.1021/j100524a019>
18. Mason R.S., Parry A.J., Milton D.M.P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 10. P. 1373; <https://doi.org/10.1039/ft9949001373>
19. Tsao M.L., Hadad C.M., Platz M.S. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 27. P. 8390; <https://doi.org/10.1021/ja035095u>

20. Zhao Y., Truhlar D.G. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. № 2. P. 157;
<https://doi.org/10.1021/ar700111a>
21. Zhao Y., Truhlar D.G. // *J. Chem. Theor. Comp.* 2008. V. 4. № 11. P. 1849;
<https://doi.org/10.1021/ct800246v>
22. Adamson S.O. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2016. V. 10. P. 143;
<https://doi.org/10.1134/S1990793116010012>
23. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 5. P. 2257;
<https://doi.org/10.1063/1.1677527>
24. Hariharan P.C., Pople J.A. // *Theor. Chim. Acta.* 1973. V. 28. № 3. P. 213;
<https://doi.org/10.1007/BF00533485>
25. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W. et al. // *J. Comput. Chem.* 1983. V. 4. № 3. P. 294;
<https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>
26. Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 2. P. 1007;
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
27. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 9. P. 6796;
<https://doi.org/10.1063/1.462569>
28. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comp. Chem.* 1993. V. 14. № 11. P. 1347;
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
29. Gordon M.S., Schmidt M.W. // *Theory and Applications of Computational Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167;
<https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50084-6>
30. Huber K.P., Herzberg G. // In: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Boston: Springer, 1979. P. 8;
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2
31. Feller D., Peterson K.A. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 1997. V. 400. № 1–3. P. 69;
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)90269-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)90269-4)
32. Gondal M.A., Rohrbeck W., Urban W. et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 100. № 2. P. 290;
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(83\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(83)90087-5)
33. Darwent B. *Bond dissociation energies in simple molecules*. Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1970;
<https://doi.org/10.6028/NBS.NSRDS.31>
34. Porter T.L., Mann D.E., Acquista N. // *J. Mol. Spectrosc.* 1965. V. 16. № 2. P. 228;
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90121-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90121-9)
35. Hildenbrand D.L. // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 32. № 3. P. 523;
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85231-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85231-6)
36. Colbourn E.A., Dagenais M., Douglas A.E. et al. // *Can. J. Phys.* 1976. V. 54. № 13. P. 1343;
<https://doi.org/10.1139/p76-159>
37. Burgess D.R., Manion J.A. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2021. V. 50. № 2. 023102;
<https://doi.org/10.1063/5.0028874>
38. Espinosa-García J., Bravo J.L., Rangel C. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 14. P. 2761;
<https://doi.org/10.1021/jp0688759>
39. Foon R., Reid G.P. // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. P. 3513;
<https://doi.org/10.1039/tf9716703513>
40. Persky A. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 298. № 4–6. P. 390;
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01154-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01154-3)
41. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1997. V. 26. № 3. P. 521;
<https://doi.org/10.1063/1.556011>
42. Hrusak J., Schroeder D., Weiske T. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 5. P. 2015;
<https://doi.org/10.1021/ja00058a057>
43. Solcà N., Dopfer O. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 5. P. 1421;
<https://doi.org/10.1021/ja021036p>
44. Dopfer O., Solcà N., Lemaire J. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. № 35. P. 7881;
<https://doi.org/10.1021/jp052907v>
45. Dopfer O. // *J. Phys. Org. Chem.* 2006. V. 19. № 8–9. P. 540;
<https://doi.org/10.1002/poc.1053>
46. Adamson S.O., Kharlampidi D.D., Shtyrkova A.S. et al. // *Atoms.* 2023. V. 11. № 10. 132;
<https://doi.org/10.3390/atoms11100132>
47. Vasiliev E.S., Karpov G.V., Shartava D.K. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. P. 388;
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030113>
48. Morozov I.I., Vasiliev E.S., Butkovskaya N.I. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. P. 1091;
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>
49. Morozov I.I., Vasiliev E.S., Volkov N.D. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. P. 877;
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050220>