

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОДОРОДНОЙ, ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОЙ
И ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСАХ АММИАКА
С МОЛЕКУЛАМИ HCl И ClF© 2019 г. А. Н. Исаев^{а,*}^аРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва 119991, Россия

* e-mail: isaevan@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 29.01.2019 г.

После доработки 29.01.2019 г.

Принята к публикации 20.02.2019 г.

Методом MP2 теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка в корреляционно-согласованном базисе Даннинга aug-cc-pVTZ, дополненном диффузными функциями, проведены квантово-химические расчеты молекулярных комплексов, образованных аммиаком и метанидом (донор электронной пары) с молекулами HCl и ClF (акцептор) при различных вариантах их взаимной ориентации. Во всех комплексах отмечается удлинение ковалентной связи акцептора и красный сдвиг соответствующей полосы в ИК-спектре. Выполнен NBO-анализ и анализ топологии электронной плотности, построены карты сдвига электронной плотности при образовании комплексов. Рассчитана структура переходного состояния для взаимопревращения комплексов $\text{NH}_3 \cdots \text{HCl}$ и $\text{NH}_3 \cdots \text{ClH}$, отвечающих минимумам на поверхности потенциальной энергии. Переход между конфигурациями сопровождается эволюцией межмолекулярного связевого пути с заменой критической точки контакта $\text{N} \cdots \text{H}$ критической точкой контакта $\text{N} \cdots \text{Cl}$. Данные расчетов, дополненные сравнительным анализом потенциальных кривых взаимодействия, указывают на сходную природу межмолекулярного связывания в комплексах H_3N и HCl с различной ориентацией мономеров.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, молекулярные комплексы, теория орбиталей, водородная, ван-дер-ваальсова и галогенная связи, комплексы аммиака с молекулами HCl и ClF

DOI: 10.1134/S0044453719120100

В теории орбиталей натуральных связей (NBO) классическая трехцентровая четырехэлектронная ($3c-4e$) водородная (H-) связь $\text{Y} \cdots \text{H}-\text{X}$ определяется как донорно-акцепторное взаимодействие $n_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{X-H}}^*$ между центром Y с неподеленной электронной парой и анти-связью X–H акцептора электронов [1]. В этом определении предполагается, что при образовании H-связи электронная пара Y (основание Льюиса) ориентирована в направлении протона акцептора (кислота Льюиса). В то же время, очевидно, что существуют четыре возможных варианта взаимной ориентации неподеленной электронной пары и акцептора, которые представлены на рис. 1.

Вариант а на рис. 1 отвечает традиционному водородному связыванию, рассматриваемому в литературе. Из общих соображений понятно, что именно при такой ориентации мономеров “голова к голове”, А-комплексы) должно происходить наиболее эффективное связывание донора электронной пары с акцептором. Анализ свойств молекулярных комплексов с ориентацией мономеров “хвост к голове” (вариант б на рис. 1, Б-ком-

плексы) показал их сходство с комплексами А-типа и позволил определить межмолекулярное взаимодействие $\text{Y} \cdots \text{H}-\text{X}$ в этих комплексах как водородную связь, более слабую по сравнению с H-связью в А-комплексах [2–4].

Можно предположить, что связывание мономеров по вариантам в и г (рис. 1) также возможно при определенных условиях; природа межмолекулярного взаимодействия в таких комплексах

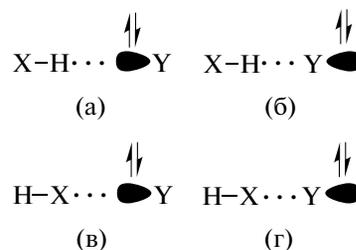


Рис. 1. Возможные варианты взаимной ориентации неподеленной электронной пары атома Y и ковалентной связи X–H акцептора. Обозначения см. текст.

представляет немалый интерес для теоретической химии. Поиск подобных молекулярных систем показал, что молекулы NH_3 и HCl могут образовывать комплексы всех четырех типов ориентации мономеров. Эти комплексы представляют исключительно удобный объект для сравнительного анализа нековалентных взаимодействий $\text{N}\cdots\text{H}-\text{Cl}$ и $\text{N}\cdots\text{Cl}-\text{H}$, который выполнен в настоящей работе. Рассмотрены также А- и Б-комплексы NH_3 с ClF с целью сравнения Н-связи с галогенной связью, которая интенсивно изучается в последние годы. В частности, А-комплекс $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ с галогенной связью рассматривался ранее как в экспериментальных, так и в теоретических работах [5–10].

В ряде исследований показано, что сила нековалентного взаимодействия и ориентация взаимодействующих молекул могут быть предсказаны и объяснены из анализа положений и значений минимумов и максимумов электростатического потенциала (ESP) на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул. Как правило, связывание мономеров друг с другом происходит таким образом, что экстремумы ESP молекул максимально комплементарны. Выполненные в работе [4] расчеты показали, что молекула аммиака имеет два минимума ESP на ван-дер-ваальсовой поверхности, которые лежат на оси симметрии C_{3v} молекулы по разные стороны от ядра атома азота. Эти минимумы отвечают за водородное связывание молекулы аммиака с акцептором электронов с образованием комплексов А- и Б-типа. А-комплекс $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}-\text{Cl}$ был исследован в целом ряде более ранних работ, например, [3, 11–17]; Б-комплекс детально рассмотрен в работах [3, 4].

На рис. 2 приведены карты ESP для аммиака и -аниона, а также молекул HCl , HF и ClF . На рисунке видно, что ван-дер-ваальсова поверхность молекулы HCl имеет максимум ESP, лежащий на оси молекулы вблизи атома Cl . По-видимому, именно это делает возможным связывание молекулы HCl с молекулой NH_3 по вариантам в и г. По аналогии с Н-связанными комплексами, вариант в отвечает ориентации мономеров “голова к хвосту” (это В-комплексы в тексте статьи), а вариант г – ориентации “хвост к хвосту” (Г-комплексы). Квантово-химические расчеты комплекса $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClH}$ В-типа были ранее проведены в теоретическом исследовании [18], Г-комплекс впервые описан в настоящей статье. Проведено сравнение нейтральных молекулярных систем с ионными В- и Г-комплексами, образованными молекулой HCl и метид-анионом (H_3C^-).

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты молекулярных комплексов проведены по программе Gaussian 09

[19] методом MP2/aug-cc-pVTZ, который в последние годы широко используется при исследовании нековалентных взаимодействий. В исследовании [20] межмолекулярных взаимодействий различной природы было показано, что энергии связи, найденные методом MP2 [21] теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка и методом связанных кластеров CCSD(T) [22, 23], имеют близкие значения при проведении расчетов в корреляционно-согласованных базисах Даннинга aug-cc-pVxZ ($x = \text{T}, \text{Q}$), дополненных диффузными функциями [24]. В настоящей статье приведены энергии связи по данным расчетов методом CCSD(T)/aug-cc-pVTZ для геометрии молекулярных комплексов, оптимизированной в MP2/aug-cc-pVTZ- расчетах.

Структуры, найденные в расчетах с полной оптимизацией геометрии, были проверены на отсутствие мнимых частот в матрице силовых констант. Энергии связи в молекулярных комплексах определены как разность между полной энергией комплекса и суммой энергий изолированных мономеров с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE) по Бойсу–Бернарди [25]. Анализ орбиталей натуральных связей (NBO) [26, 27] и топологический анализ электронной плотности по теории Бейдера [28, 29] проводились с использованием процедур, включенных в Gaussian 09. Карты электростатического потенциала и распределения электронной плотности, а также молекулярные графы построены на основе данных квантово-химических расчетов с помощью программы Multiwfn [30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия и энергия связи. Рассмотренные в работе молекулярные комплексы, образованные аммиаком с молекулами HCl и ClF , показаны на рис. 3. Характерные геометрические параметры комплексов, рассчитанные методом MP2/aug-cc-pVTZ, приведены также в табл. 1. Как видно из данных таблицы, А-комплексы $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$ и $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ с водородной и галогенной связью заметно прочнее комплексов, образованных при других вариантах ориентации мономеров. Расчетные значения межмолекулярного расстояния и энергии связи в этих комплексах находятся в согласии с известными из литературы данными [8, 9, 14, 18], которые также приведены в табл. 1. Во всех комплексах отмечается удлинение ковалентных связей в молекулах акцептора электронной пары и длинноволновый сдвиг полос HCl и ClF в ИК-спектре (красное смещение). Можно отметить близкие расчетные значения для удлинения ковалентной связи $\text{H}-\text{Cl}$ и красного смещения $\Delta\nu_{\text{HCl}}$ полосы HCl в ИК-спектре А-ком-

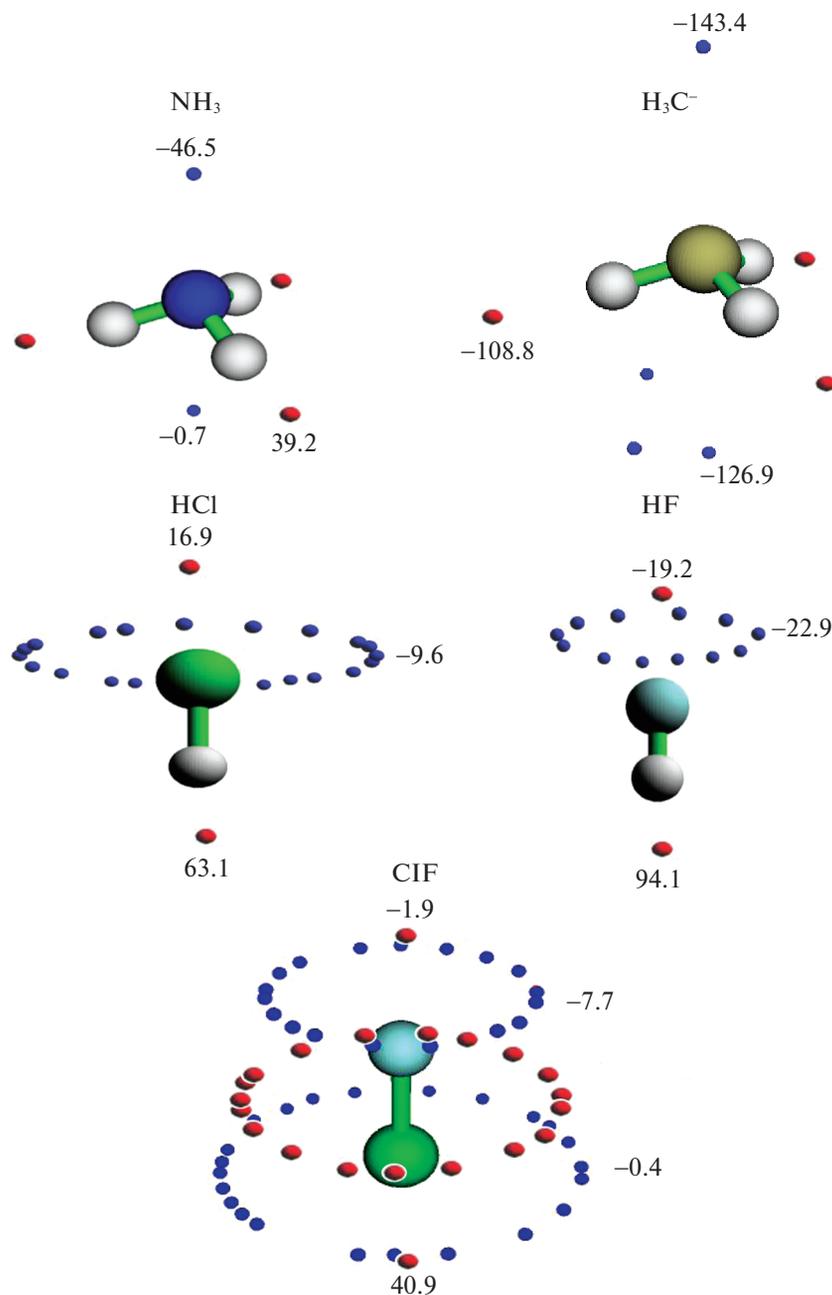


Рис. 2. Положения минимумов (синие сферы) и максимумов (красные сферы) электростатического потенциала на ван-дер-ваальсовой молекулярной поверхности (изолиния 0.001 а.е.) для мономеров, участвующих в комплексообразовании. Числа показывают значения экстремумов.

плекса $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$ и ионного комплекса В-типа $\text{H}_3\text{C}^-\cdots\text{ClH}$, образованного метид-анионом.

Известно, что межмолекулярное расстояние часто рассматривается как один из критериев силы межмолекулярного взаимодействия [31, 32]. Из табл. 1 видно, что в ионных В- и Г-комплексах метанида межмолекулярное расстояние $\text{C}\cdots\text{Cl}$ на 0.3–0.5 Å меньше, чем межмолекулярное расстояние $\text{N}\cdots\text{Cl}$ в нейтральных В- и Г-комплексах ам-

миака, что находится в согласии с большей стабильностью комплексов метанида. С другой стороны, комплексы $\text{NH}_3\cdots\text{ClF}$ (Б) и $\text{H}_3\text{C}^-\cdots\text{ClH}$ (В) с примерно одинаковым межмолекулярным расстоянием $\text{R}(\text{N}\cdots\text{Cl})$ и $\text{R}(\text{C}\cdots\text{Cl})$ имеют близкие значения энергии связи. Как видно из таблицы, энергии связи, рассчитанные методом $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVTZ}$ находятся в хорошем согласии с данными расчетов MP2/aug-cc-pVTZ .

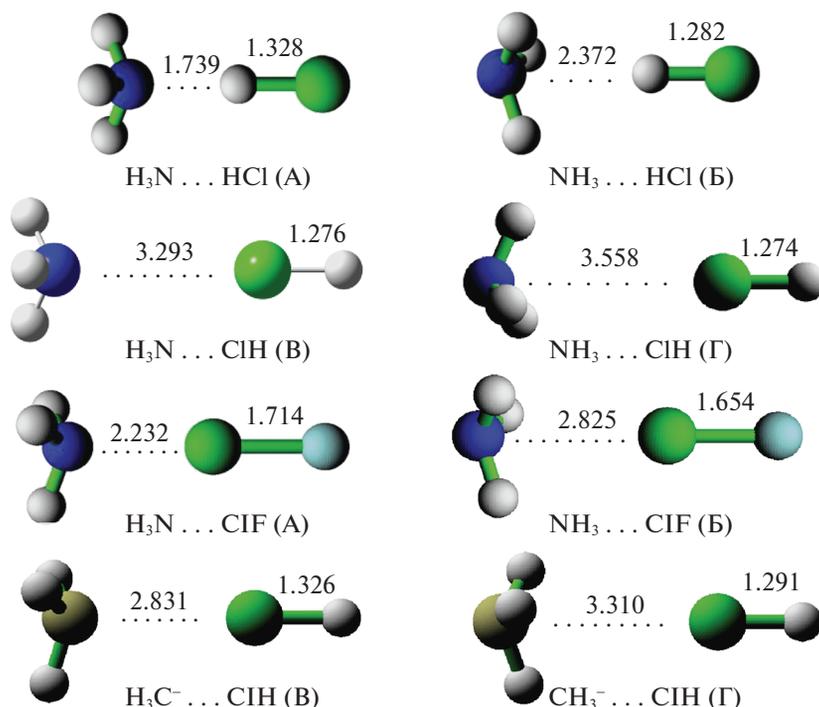


Рис. 3. Комплексы аммиака и метанида с HCl и ClF при различной взаимной ориентации молекул. Комплексы $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ с галогенной связью определены как комплексы типа А и Б по аналогии с Н-связанными комплексами, так как ближним к азоту находится менее электроотрицательный атом Cl. Межатомное расстояние указано в Ангстремах.

В равновесных комплексах А, Б и Г аммиака с молекулой HCl, а также в комплексах метанида, наблюдается химический сдвиг δ_{H} водорода со смещением сигнала протона в ЯМР-спектре в сторону более слабого поля, а величина химического сдвига коррелирует с энергией связи. Следует отметить, что комплекс $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClH}$ В-типа рассчитывался ранее методом MP2/aug-cc-pVDZ в работе [18] и был описан как равновесная структура; найденные в [18] значения $R(\text{N}\cdots\text{Cl})$ и энергии связи даны в табл. 1. Однако, наши расчеты методом MP2/aug-cc-pVTZ показали, что матрица силовых констант для этой структуры имеет два отрицательных собственных значения, т.е. В-комплекс $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClH}$ отвечает критической точке второго порядка.

Анализ натуральных орбиталей (NBO анализ). Данные NBO-анализа для комплексов позволяют выделить четыре основных типа межорбитальных взаимодействий, которые определяют связывание мономеров. В последнем столбце табл. 2 приведены значения энергии $E^{(2)}$ возмущения второго порядка для доминирующих взаимодействий по данным расчетов методом MP2/aug-cc-pVTZ. Из табл. 2 видно, что в А- и Б-комплексах аммиака с водородной и галогенной связью основной вклад в связывание вносит взаимодействие $n\text{N} \rightarrow \sigma^*\text{HCl}$ ($n\text{N} \rightarrow \sigma^*\text{ClF}$) неподеленной

пары азота с антисвязывающей орбиталью ковалентной связи HCl или ClF-акцептора. В более слабых комплексах $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClH}$ (В) и $\text{NH}_3\cdots\text{ClH}$ (Г) становится заметным вклад взаимодействия $\sigma\text{HCl} \rightarrow \text{Ry}^*\text{N}$ с переносом электронного заряда на Ридберговы орбитали атома азота, энергия $E_{n\text{N} \rightarrow \sigma^*\text{HCl}}^{(2)}$ в этих комплексах невелика.

Так, в А- и Б-комплексах вклад первого взаимодействия на порядок больше, чем вклад второго, а в В- и Г-комплексах эти вклады примерно равны. Из данных табл. 2 также видно, что с усилением электронодонорных свойств, при переходе от нейтральных комплексов аммиака к ионным комплексам метанида, вклад взаимодействия с переносом на орбиталь $\sigma^*(\text{H}-\text{Cl})$ заметно возрастает и оно становится доминирующим. В Б-комплексе $\text{NH}_3\cdots\text{HCl}$ заметный вклад в связывание вносит взаимодействие $n\text{N} \rightarrow \text{Ry}^*\text{H}$, а в А-комплексе $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ и в Г-комплексе $\text{CH}_3\cdots\text{ClH}$ – взаимодействия $n\text{N} \rightarrow \text{Ry}^*\text{Cl}$ и $n\text{C} \rightarrow \text{Ry}^*\text{Cl}$ соответственно.

В табл. 2 даны также изменения зарядов на атомах триады $\text{N}\cdots\text{HCl}$ ($\text{N}\cdots\text{ClF}$), найденные с использованием трех различных схем анализа заселенности: схемы NPA заселенности натуральных атомных орбиталей [27, 33], схемы AIM [28, 29] интегрирования электронной плотности по атом-

Таблица 1. Межатомное расстояние $N\cdots Cl$ (R), угол $Cl\cdots NH$ (θ) при связывании мономеров, изменение в длине ковалентной связи $H-Cl$ (Δr_{HCl}), красный сдвиг в частоте ($\Delta \nu_{H-Cl}^{asym}$), химический сдвиг ЯМР (δ_H) на атоме водорода и энергия связи (E_{bind}) в молекулярных комплексах, образованных аммиаком с молекулами HCl и ClF при их различной ориентации

Молекулярный комплекс	R	θ	Δr_{HCl}	$\Delta \nu_{H-Cl}^{asym}$	δ_H	E_{bind}	
						Без учета BSSE	С учетом BSSE
$H_3N\cdots HCl$ (А)	3.066	111.4	53.3	-748.1	-10.13	9.22 (8.37)	9.51 (8.52)
а)	2.986						9.70
$NH_3\cdots HCl$ (Б)	3.654	71.0	7.6	-111.6	-1.81	1.59 (1.44)	1.54 (1.45)
$H_3N\cdots ClH$ (В)	3.293	112.1	1.6	-14.2	0.33	1.05 (1.03)	0.90 (0.89)
б)	3.244						0.70
$NH_3\cdots ClH$ (Г)	3.558	68.0	1.2	-10.6	-0.14	0.79 (0.80)	0.64 (0.65)
$H_3N\cdots ClF$ (А)	2.232	110.1	76.2	-174.8	497.23	11.82 (9.95)	12.75 (10.50)
в)	2.24						11.0
г)	2.27						11.64
$NH_3\cdots ClF$ (Б)	2.825	72.1	15.6	-74.5	175.41	2.72 (2.37)	2.87 (2.54)
$H_3C^-\cdots ClH$ (В)	2.831	108.4	51.3	-613.5	-2.57	3.42 (3.34)	3.50 (3.48)
$CH_3^-\cdots ClH$ (Г)	3.310	73.0	17.1	-234.0	-0.53	1.23 (1.67)	0.75 (1.32)

Примечание. R и Δr_{HCl} даны в Å и мÅ соответственно, $\Delta \nu$ дано в cm^{-1} , δ_H – в мд. Величины E_{bind} приведены в ккал/моль; значения в круглых скобках показывают E_{bind} , рассчитанную методом CCSD(T)/aug-cc-pVTZ при геометрии комплекса, оптимизированной в расчетах MP2/aug-cc-pVTZ. В двух нижних строках таблицы даны расчетные данные для комплекса метанида. В третьем столбце дано значение угла θ , усредненное по атомам водорода молекулы акцептора. Для комплексов с галогенной связью в четвертом и пятом столбцах приведены данные для ковалентной связи $Cl-F$ и химический сдвиг δ на атоме хлора в шестом столбце. Для комплексов метанида во втором столбце указано межатомное расстояние $C\cdots Cl$. Для А- и Б-комплексов аммиака с молекулой HCl приведены результаты расчетов [3] и [4]; в строках а), б), в) и г) – данные работ [14], [18], [8] и [9] соответственно.

ному бассейну и процедуры $CHelpG$ [34] воспроизведения молекулярного электростатического потенциала. NPA- и AIM-заряды согласуются между собой лучше, чем со значениями $CHelpG$ -зарядов. Например, последний метод всегда показывает заметное увеличение отрицательного заряда на атоме мостика, даже на водороде в А- и Б-комплексах с H-связью.

Методы NPA и AIM предсказывают близкие величины электронного заряда Q , который переходит с аммиака на акцептор (см. табл. 2). В квантово-химическом исследовании [35] молекулярного комплекса $HCH_3\cdots HOH$ корректное описание изменения зарядов на атомах было получено методом AIM, тогда как метод $CHelpG$ показывал нереалистично большую величину перенесенного заряда. Для всех рассматриваемых в настоящей статье комплексов метод AIM показывает увеличение электронного заряда на молекулах HCl и ClF ; при этом величина Q коррелирует с энергией $E(2)$ и заселенностью η вакантной σ^* -орбитали акцептора. Значительная величина Q на молекуле

ClF в А-комплексе $H_3N\cdots ClF$ с галогенной связью согласуется с определением этого комплекса как комплекса с переносом заряда [8].

Топология и карты электронной плотности. Любая схема присвоения заряда атомам допускает некоторую степень произвольности. По этой причине данные об изменении зарядов дополнены картами, которые показывают сдвиги электронной плотности в результате взаимодействия мономеров при образовании молекулярного комплекса. Такие карты, построенные для всех комплексов, представлены на рис. 4. На этих картах фиолетовым и зеленым цветом показаны области увеличения и понижения электронной плотности, соответственно. Как видно на рисунке, несмотря на различия в межмолекулярном расстоянии и энергии связи в комплексах, карты перераспределения электронной плотности очень сходны в основных чертах.

Действительно, можно видеть одинаковое чередование областей увеличения и уменьшения электронной плотности при переходе от донора

Таблица 2. Вклад p -орбитали в натуральную гибридную орбиталь ($\% p$), заселенность орбиталей натуральных связей (заселенность NBO η), изменения зарядов (Δq) на атомах при комплексообразовании, перенесенный на молекулу HCl (ClF) электронный заряд (Q) и энергия $E^{(2)}$ возмущения второго порядка в комплексах аммиака при различной ориентации мономеров

Молекулярный комплекс	n -орбиталь азота		$\sigma^* \text{HCl}$ и $\text{Ry}^* \text{H}$ ($\text{Ry}^* \text{Cl}$) орбитали		Δq			Q	$E_{n\text{N} \rightarrow \sigma^* \text{HCl}}^{(2)}$ $E_{\sigma^* \text{HCl} \rightarrow \text{Ry}^* \text{N}}^{(2)}$ $E_{n\text{Cl} \rightarrow \text{Ry}^* \text{N}}^{(2)}$ $E_{n\text{N} \rightarrow \text{Ry}^* \text{H}(\text{Cl})}^{(2)}$
	$\% p$	η	$\% p$	η	акцептор N	мостик H(Cl)	донор		
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HCl}$ (А)	77.2 ($sp^{3.38}$)	1.9236	80.0 ($sp^{4.13}$)/ 19.2 ($sp^{0.24}$)	0.0716 0.0045	10.7	61.5	-132.2	70.7	43.37
					-25.2	165.5	-224.5	58.9	3.72
					516.0	-98.6	-94.1	192.7	0.32
$\text{NH}_3 \cdots \text{HCl}$ (Б)	81.2 ($sp^{4.37}$)	1.9844	83.2 ($sp^{5.20}$)/ 8.43 ($sp^{0.09}$)	0.0124 0.0035	-8.9	3.9	-18.4	14.5	1.14
					-34.5	19.1	-36.4	17.3	3.34
					-213.8	-170.3	55.9	114.4	0.32
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClH}$ (В)	76.7 ($sp^{3.31}$)	1.9926	85.2 ($sp^{6.13}$)/ 19.9 ($sp^{1.25}$)	0.0027 0.0003	3.2	18.1	-18.0	-0.1	0.86
					6.7	17.9	-25.4	7.5	1.10
					518.3	-151.4	55.1	96.3	0.33
$\text{NH}_3 \cdots \text{ClH}$ (Г)	76.8 ($sp^{3.35}$)	1.9953	84.5 ($sp^{5.75}$)	0.0018	-0.5	-0.9	1.2	-0.3	0.09
					1.3	-3.8	0.2	3.7	0.36
					-222.1	-153.6	77.8	75.8	0.53
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ (А)	77.35 ($sp^{3.42}$)	1.8482	94.9 ($sp^{29.72}$)/ 3.55 ($sp^{0.08}$)	0.1262 0.0237	54.4	-22.2	-115.6	138.6	0.0
					2.6	-52.1	-80.0	133.2	52.43
					323.7	-79.9	-132.1	212.0	4.08
$\text{NH}_3 \cdots \text{ClF}$ (Б)	82.64 ($sp^{4.83}$)	1.9721	92.72 ($sp^{17.89}$)/ 19.47 ($sp^{1.78}$)	0.0040	-11.1	-5.8	-20.6	26.4	8.69
					-48.0	-27.3	-7.5	36.0	4.45
					-165.9	-142.5	35.3	107.2	1.19
$\text{H}_3\text{C}^- \cdots \text{ClH}$ (В)	83.50 ($sp^{5.07}$)	1.8618	90.13 ($sp^{10.0}$)/ 6.91 ($sp^{0.14}$)	0.0857/ 0.0188	103.2	39.2	-144.1	105.0	0.36
					158.0	44.8	-202.2	157.3	0.48
					1382.2	-159.0	-150.2	309.1	19.55
$\text{CH}_3^- \cdots \text{ClH}$ (Г)	86.86 ($sp^{6.65}$)	1.9523	87.10 ($sp^{7.25}$)/ 30.56 ($sp^{1.03}$)	0.0254/ 0.0068	30.0	42.1	-71.8	29.7	5.68
					10.2	28.5	-100.4	71.9	3.09
					-433.1	-40.9	-112.2	153.0	1.71
									3.21
									1.26
									0.52
									1.31

Примечание. Значения Δq и Q даны в миллиэлектронах; при этом в первой, второй и третьей строках приведены данные, полученные с использованием NPA, AIM и ChelpG схем анализа заселенности, соответственно. Величина Q определена как сумма зарядов на атомах в молекуле аммиака. Значения энергии возмущения $E^{(2)}$ даны в ккал/моль. Две последние строки относятся к комплексам метид-аниона, где данные во втором, третьем и последнем столбцах относятся к n - и Ry^* -орбиталям атома C, а данные шестого столбца показывают изменение заряда на атоме углерода.

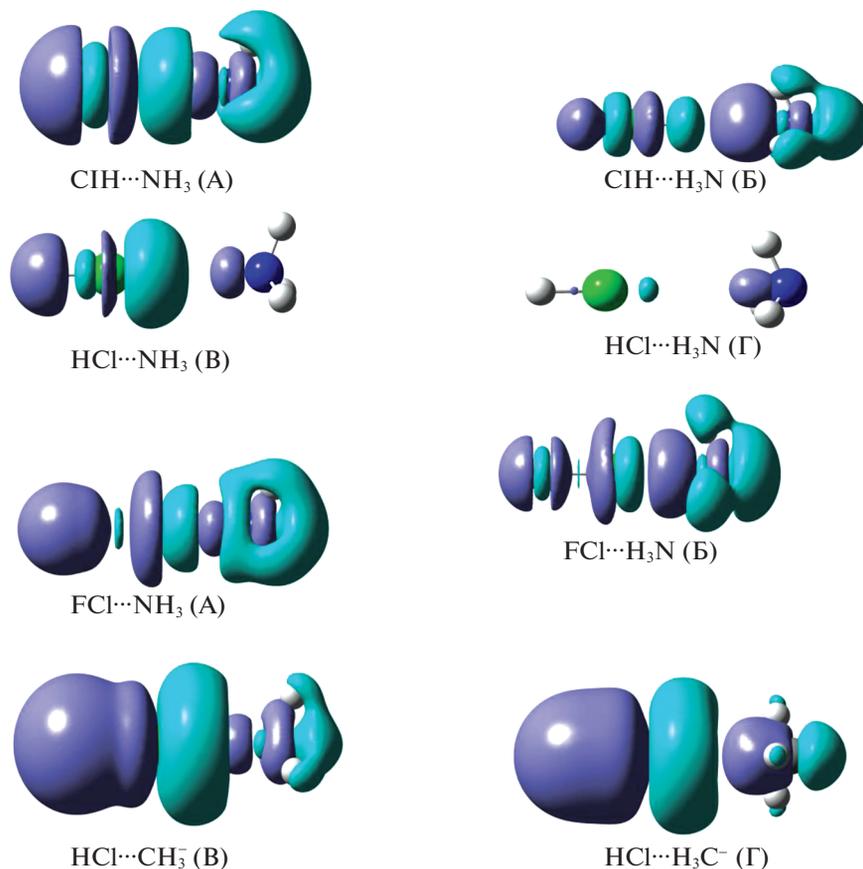


Рис. 4. Сдвиг электронной плотности при образовании молекулярных комплексов различного типа. Зеленым цветом показаны области уменьшения электронной плотности как результат комплексообразования, а фиолетовым цветом — области повышенной электронной плотности относительно изолированных мономеров. Изолиния очерчивает области с изменением плотности более 0.0003 э.з./а.е.³.

электронов (молекула аммиака) к акцептору. Так, на линии между атомом N и атомом мостика мы видим большую область высокой электронной плотности, которая примыкает к молекуле аммиака, и область понижения электронной плотности вблизи мостикового атома, водорода или хлора. Эта картина согласуется с представлениями об электростатическом связывании электронодефицитного атома мостика областью повышенной электронной плотности вблизи атома азота. Также во всех комплексах, как аммиака так и метанида, на концевом атоме акцептора отмечается область повышения электронной плотности. Для комплексов с различной ориентацией мономеров имеют место только количественные отличия: в Б- и Г-комплексах с электронной парой, ориентированной от акцептора, изменения электронной плотности выражены слабее, чем в А- и В-комплексах.

Анализ топологии электронной плотности в молекулярных комплексах методом AIM по теории Бейдера [29] показывает наличие межмолекулярного связевого пути, соединяющего атом

азота с атомом Н или Cl, и критической точки (КТ) связи (3, - 1) для контактов N...Н и N...Cl. Значения электронной плотности ρ и лапласиана

электронной плотности $\nabla^2\rho$ в КТ соответствующих межмолекулярных контактов в комплексах аммиака и метанида приведены в табл. 3. Положительные значения лапласиана указывают на то, что все молекулярные комплексы являются системами с взаимодействием по типу закрытой оболочки, к числу которых относятся ван-дер-ваальсовы комплексы и комплексы с водородной связью. Значения электронной плотности ρ и плотности потенциальной энергии $V_{\text{ВСП}}$ в КТ линейно коррелируют с энергией связи в молекулярном комплексе (см. рис. 5). В наиболее прочных комплексах $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ (А), $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$ (А) и $\text{H}_3\text{C}^-\cdots\text{ClH}$ (В) значения плотности полной энергии $H_{\text{ВСП}}$ в КТ отрицательны, что указывает на частично ковалентный характер межмолекулярной связи в этих комплексах [36].

Потенциальные кривые межмолекулярного взаимодействия. Понятие о поверхности потенциаль-

Таблица 3. Электронная плотность (ρ), лапласиан электронной плотности ($\nabla^2\rho$), эллиптичность лапласиана (ϵ), плотность потенциальной энергии ($V_{\text{ВСР}}$) и плотность полной энергии ($H_{\text{ВСР}}$) в критической точке связи для контактов $\text{N}\cdots\text{H}$ и $\text{N}\cdots\text{Cl}$ в комплексах аммиака с различной ориентацией мономеров

Молекулярный комплекс	Топологические параметры				
	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	$V_{\text{ВСР}}$	$H_{\text{ВСР}}$
$\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$ (А)	0.0506	0.0693	<0.001	-0.0514	-0.0038
$\text{NH}_3\cdots\text{HCl}$ (Б)	0.0128	0.0421	0.001	-0.0098	0.0015
$\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClH}$ (В)	0.0065	0.0269	<0.001	-0.0036	0.0015
$\text{NH}_3\cdots\text{ClH}$ (Г)	0.0041	0.0166	0.010	-0.0022	0.0010
$\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ (А)	0.0618	0.1494	<0.001	-0.0637	-0.0144
$\text{NH}_3\cdots\text{ClF}$ (Б)	0.0166	0.0684	<0.001	-0.0136	0.0013
$\text{H}_3\text{C}^-\cdots\text{ClH}$ (В)	0.0247	0.0552	<0.001	-0.0144	-0.0011
$\text{CH}_3^-\cdots\text{ClH}$ (Г)	0.0091	0.0270	<0.001	-0.0045	0.0009

Примечание. Все величины кроме ϵ даны в а.е. В двух нижних строках таблицы приведены данные для межмолекулярного контакта $\text{C}\cdots\text{Cl}$ в комплексах метид-аниона.

ной энергии (ППЭ) молекулярной системы является основой современных представлений о свойствах отдельных молекул и молекулярных

комплексов, которые зависят от геометрических характеристик системы. Являясь функцией полной энергии молекулярной системы (в которую не входит кинетическая энергия ядер) от координат атомных ядер, в общем случае ППЭ является гиперповерхностью в многомерном пространстве. Однако для определения механизма химических взаимодействий достаточно иметь информацию об областях минимумов функции ППЭ и о критических точках первого порядка, характеризующих переходное состояние реакции.

Анализ ППЭ для молекулярной системы, образованной молекулами NH_3 и HCl , предоставляет данные об относительной стабильности комплексов с различной ориентацией мономеров и барьере для реакции их взаимопревращения. На рис. 6 показан профиль ППЭ для переходов комплексов с H -связью $\text{N}\cdots\text{H}-\text{Cl}$ в комплексы $\text{N}\cdots\text{Cl}-\text{H}$ при отклонении мостика NHCl от линейности (см. рис. 6а). На рис. 6б видно, что потенциальные кривые для переходов между конфигурациями $\text{A} \rightarrow \text{B}$ и $\text{B} \rightarrow \text{Г}$ имеют сходную форму: А- и Б-комплексы стабильнее комплексов типа В и Г и максимум на обеих кривых отвечает углу α ($\angle\text{NClH}$) примерно равному 90° , при наибольшем удалении атома Н мостика от прямой $\text{N}\cdots\text{Cl}$.

Однако, величина барьера для второго перехода заметно меньше, чем для первого, 2 ккал/моль и 13 ккал/моль, соответственно; поэтому переход Б-комплекс \rightarrow Г-комплекс и обратный переход должны происходить сравнительно легко. Как было сказано ранее, Б- и Г-комплексы отвечают минимумам на ППЭ, структура переходного состояния для реакции их взаимопревращения представлена на рис. 6в. Ее сравнение со структурой Б-комплекса показывает, что межатомные

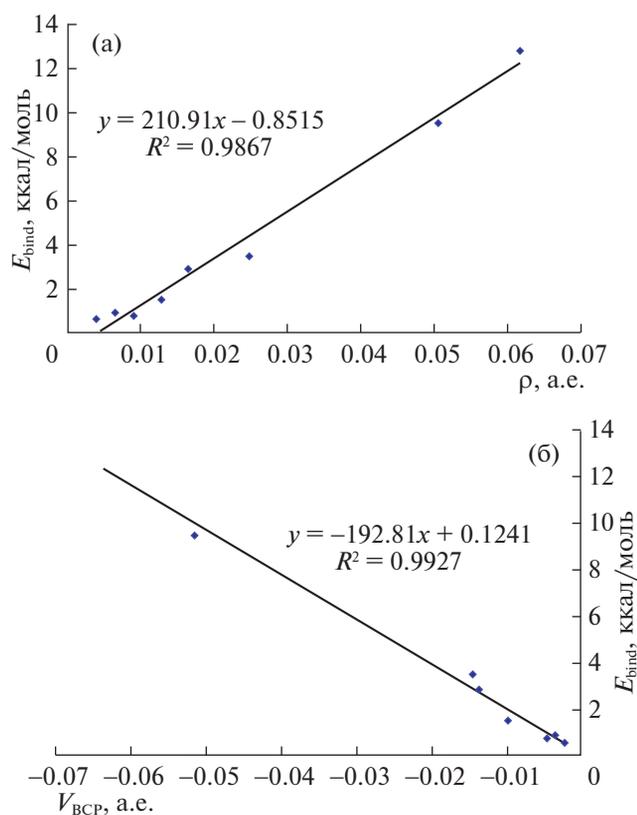


Рис. 5. Корреляция между величиной электронной плотности ρ (а) и плотности потенциальной энергии $V_{\text{ВСР}}$ (б) в критической точке межмолекулярного контакта и энергией связи в комплексах аммиака и метанида с акцептором электронной пары.

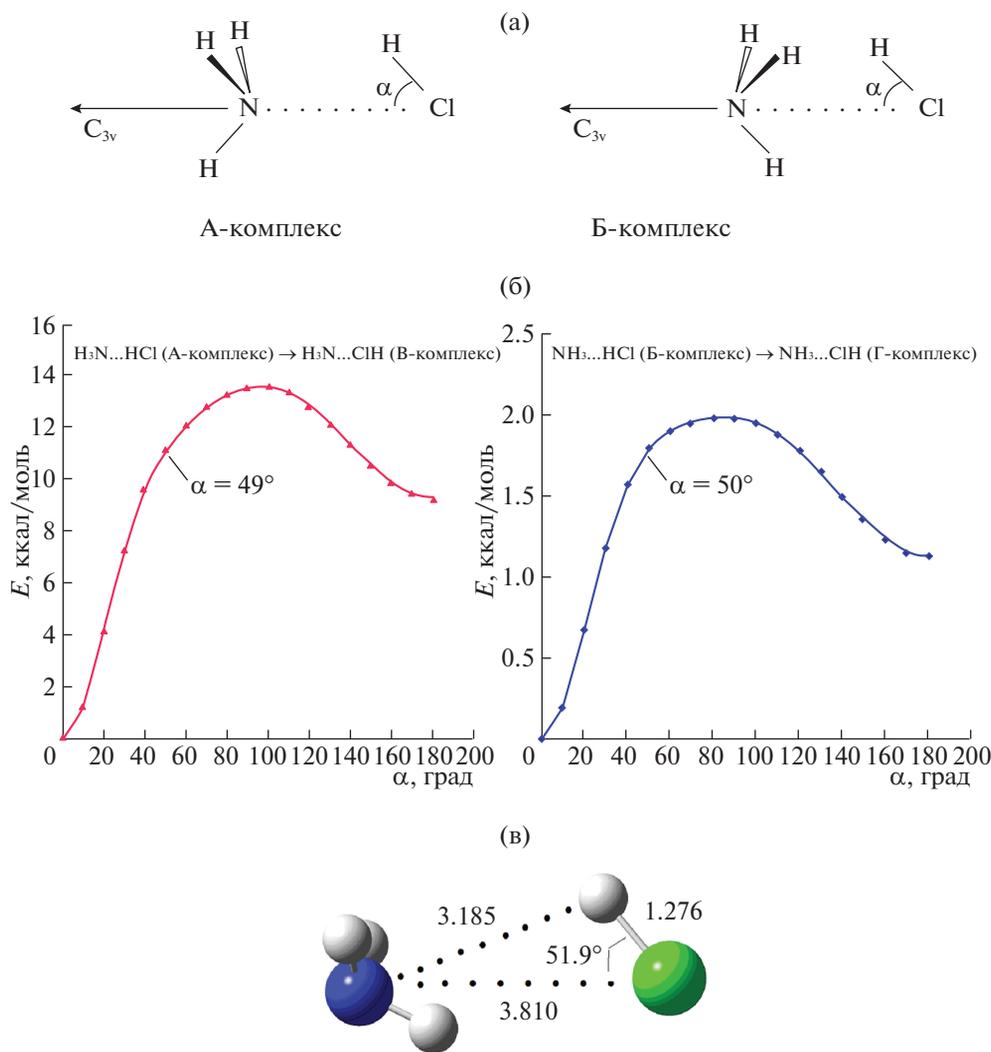


Рис. 6. Профиль поверхности потенциальной энергии рассчитан как функция угла α , который описывает переход конфигураций $N\cdots H-Cl \rightarrow N\cdots Cl-H$ для комплексов, образованных молекулами NH_3 и HCl (как показано на схеме а, профиль рассчитан при фиксированном положении атома Cl на оси симметрии C_{3v}). Потенциальные кривые соответствующих переходов А \rightarrow В и В \rightarrow Г (схема б, полная энергия равновесных комплексов с Н-связью $N\cdots H-Cl$ принята за ноль; стрелка показывает граничное значение угла α для Н-связи) и структура переходного состояния для взаимопревращения В- и Г-комплексов (схема в, межатомные расстояния указаны в Ангстремах).

расстояния $N\cdots Cl$ и $N\cdots H$ в переходном состоянии реакции заметно увеличены, а отклонение мостика $NHCl$ от линейности весьма значительно, угол $\alpha = 51.9^\circ$.

Представляет интерес вопрос, при каких значениях угла α молекулярные комплексы, образованные молекулами NH_3 и HCl , могут рассматриваться как комплексы с водородной связью, а при каких углах α как ван-дер-ваальсовы комплексы? В работе [37] в качестве критерия, который позволяет идентифицировать природу межмолекулярного взаимодействия при заметных отклонениях мостика $Y\cdots H-X$ от линейности, было предложено использовать топологию (положение и природу) критической точки межмолекулярного кон-

такта. Выполненные нами расчеты показали, что с увеличением угла α происходит трансформация топологии электронной плотности, характерной для Н-связи $N\cdots H-Cl$, в топологию $N\cdots Cl$.

На рис. 7а показана эволюция межмолекулярного связевого пути при переходе В-комплекса $NH_3\cdots HCl$ в Г-комплекс $NH_3\cdots ClH$. Для углов $\alpha < 50^\circ$ анализ топологии электронной плотности показывает существование КТ для контакта $N\cdots H$, типичный признак водородного связывания $N\cdots H-Cl$ в комплексе. При углах $\alpha > 50^\circ$ КТ контакта $N\cdots H$ исчезает и появляется КТ контакта $N\cdots Cl$, что указывает на ван-дер-ваальсову связь; при этом значения $\angle NClH \sim 50^\circ$ близки к значению этого угла в переходном состоянии ре-

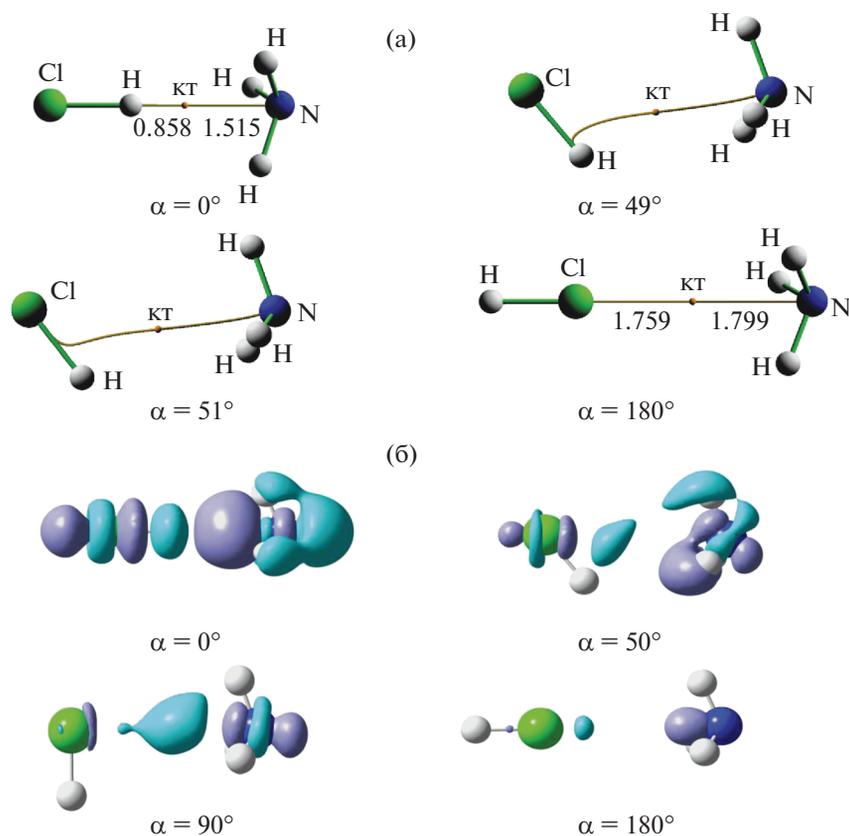


Рис. 7. Эволюция межмолекулярного связевого пути (схема а) и распределения электронной плотности (схема б, изолиния очерчивает изменение в плотности более $0.0003 \text{ э.з./а.е.}^3$) при переходе $N \cdots H-Cl$ (Б-комплекс) $\rightarrow N \cdots Cl-H$ (Г-комплекс) с увеличением угла α (см. рис. 6). При $\alpha = 50^\circ$ межмолекулярный контакт $N \cdots H$ в комплексе “заменяется” контактом $N \cdots Cl$.

акции взаимопревращения комплексов. Отметим, что при переходе А-комплекса в В-комплекс замена межмолекулярного контакта $N \cdots H$ на контакт $N \cdots Cl$ происходит практически при том же значении угла α ($\alpha = 49^\circ$, см. рис. 6б). Углом $\alpha = 49^\circ$ и 50° при трансформации А- и Б-конфигураций отвечают расчетные значения $\angle NHCl$ равные 106.5° и 109.7° , соответственно. Эти значения хорошо согласуются с предельными углами ($\sim 110^\circ$) для мостика $Y \cdots H-X$ при водородном связывании, которые известны из литературы [38].

Рисунок 7а показывает, что линия максимальной электронной плотности с КТ, соединяющая взаимодействующие молекулы, при переходе Б-комплекс \rightarrow Г-комплекс меняет свое положение очень плавно. Видно, что при $\alpha = 49^\circ$ связевой путь $N \cdots H$ заметно отклоняется к атому Cl, а при $\alpha = 51^\circ$ связевой путь $N \cdots Cl$, наоборот, сближается с атомом H; при этом траектория от атома азота до КТ связи и положение самой КТ в обоих случаях практически одинаковы. При углах $\alpha \sim 50^\circ$ КТ находится примерно в “центре” треугольника HNC на равном расстоянии от атомов H и Cl, что может свидетельствовать о близких по величине

вкладах в связывание ван-дер-ваальсового взаимодействия $N \cdots Cl$ и водородного связывания $N \cdots H-Cl$.

Это подтверждают также данные табл. 4, в которой приведены значения параметров КТ связи и энергии возмущения $E^{(2)}$ для углов α от 45° до 55° . Как видно из таблицы, с увеличением α значения $E_{nN \rightarrow \sigma^*HCl}^{(2)}$ уменьшаются, тогда как сумма вкладов $E_{nN \rightarrow Ry^*Cl}^{(2)}$ и $E_{nCl \rightarrow Ry^*N}^{(2)}$ растет (для Б-конфигурации соответствующие значения малы). Данные таблицы показывают, что с увеличением α происходит последовательное уменьшение электронной плотности ρ и плотности потенциальной энергии V_{BCP} в КТ. Об ослаблении межмолекулярного взаимодействия говорит также уменьшение показателя ELF, который характеризует степень локализации электронов.

Наглядную картину сдвига электронной плотности с увеличением α дает рис. 7б, на котором видно постепенное смещение области пониженной электронной плотности от атома H к атому Cl; при этом размер этой области и области избыточной электронной плотности, прилегающей к

Таблица 4. Изменение свойств критической точки связи при углах α , отвечающих трансформации А- и Б-конфигураций, с переходом от водородной связи к ван-дер-ваальсовой связи

Угол α	Параметры критической точки межмолекулярного контакта						$E^{(2)}$	
	ρ	$\nabla^2 \rho$	V_{BCP}	H_{BCP}	ELF	ESP	$n\text{N} \rightarrow \sigma^*\text{HCl}$	$\sigma\text{HCl} \rightarrow \text{Ry}^*\text{N}$
$\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$ (А)								
45	0.0171	0.0584	-0.0108	0.0019	0.0614	0.0158	1.98	1.00 0.26
47	0.0162	0.0562	-0.0103	0.0019	0.0561	0.0042	1.46	0.91 0.32
49	0.0154	0.0545	-0.0099	0.0019	0.0515	-0.0071	1.06	0.83 0.36
51	0.0148	0.0533	-0.0096	0.0019	0.0476	-0.0177	0.89	0.80 0.40
53	0.0143	0.0525	-0.0093	0.0019	0.0445	-0.0268	0.51	0.70 0.47
55	0.0140	0.0518	-0.0091	0.0019	0.0425	-0.0342	0.34	0.64 0.52
$\text{NH}_3\cdots\text{HCl}$ (Б)								
45	0.0064	0.0194	-0.0032	0.0008	0.0238	0.0432	0.24	0.08 <0.05
47	0.0061	0.0188	-0.0030	0.0008	0.0223	0.0374	0.19	0.07 <0.05
49	0.0059	0.0183	-0.0029	0.0008	0.0211	0.0314	0.14	0.07 <0.05
51	0.0057	0.0178	-0.0027	0.0009	0.0201	0.0254	0.10	<0.05 <0.05
53	0.0055	0.0174	-0.0026	0.0009	0.0193	0.0195	0.07	<0.05 <0.05
55	0.0054	0.0171	-0.0025	0.0009	0.0188	0.0139	0.05	<0.05 <0.05

Примечание. Угол α указан в градусах, значения энергии $E^{(2)}$ возмущения второго порядка даны в ккал/моль, остальные параметры – а.е. Вторые числа в последнем столбце показывают суммарную величину $E^{(2)}$ для переходов $n\text{N} \rightarrow \text{Ry}^*\text{Cl}$ и $n\text{Cl} \rightarrow \text{Ry}^*\text{N}$.

атому N, уменьшается при трансформации Б-конфигурации в Г-конфигурацию. При $\alpha \sim 50^\circ$ электронодефицитная область занимает среднее положение между атомами H и Cl, что согласуется с геометрией связевого пути на рис. 7а, который на значительном протяжении представлен линией, равноудаленной от атомов H и Cl. Полученные данные можно рассматривать как свидетельство того, что при углах α близких к 50° , оба этих атома участвуют в связывании с азотом аммиака; замыкание связевого пути на атоме Cl или H определяет доминирование одного из каналов взаимодействия, $\text{N}\cdots\text{Cl}$ или $\text{N}\cdots\text{H}-\text{Cl}$.

Полезную информацию о природе связывания в комплексах с различной ориентацией мономеров

дает анализ поведения потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия с изменением расстояния между молекулами. На рис. 8а приведены потенциальные кривые для четырех молекулярных комплексов: $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HF}$, $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$ (А), $\text{NH}_3\cdots\text{ClH}$ (Г) и $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ (А), в которых равновесные межмолекулярные расстояния и энергии связи заметно отличаются; два первых комплекса являются комплексами с классической H-связью. Вопрос о том, как с расстоянием между мономерами изменяется энергия межмолекулярного взаимодействия в комплексах различной природы, исследовался в работе [9]. Энергии межмолекулярного взаимодействия при удалении молекул друг от друга были выражены в % от

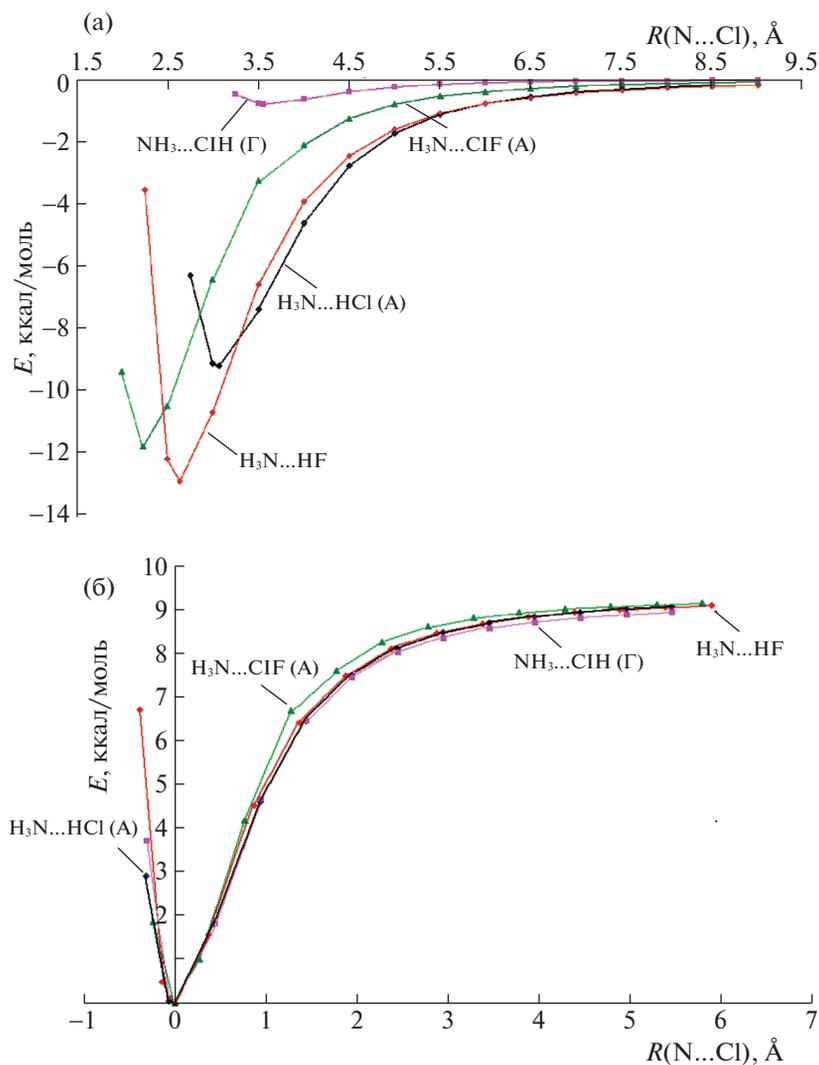


Рис. 8. Потенциальные кривые взаимодействия мономеров при образовании аммиаком А-комплексов с молекулами HCl и ClF с водородной и галогенной связью, а также Г-комплекса $NH_3...ClH$. Кривая для Н-связанного комплекса $H_3N...HF$ приведена для сравнения, $R(N...Cl)$ – равновесное расстояние между мономерами (а). Масштабированные потенциальные кривые для тех же комплексов, $R(N...Cl)$ показывает изменение расстояния между мономерами по сравнению с равновесным расстоянием, которому отвечает нулевое значение $R(N...Cl)$ по оси Ox . Масштабирование выполнено относительно энергии связи в равновесном А-комплексе $H_3N...HCl$ (б).

энергии связи в равновесных комплексах и при $R \geq 1 \text{ \AA}$ аппроксимированы функцией вида R^{-n} , где R – увеличение межмолекулярного расстояния по сравнению с равновесным расстоянием.

Та же задача сравнительного анализа может быть решена на качественном уровне с использованием более простого подхода масштабирования потенциальных кривых с учетом энергий связи в равновесных комплексах и последующим наложением кривых. Потенциальные кривые, построенные с поправкой на относительную стабильность молекулярных комплексов, представлены на рис. 8б. На рисунке видно, что полученные таким методом потенциальные кривые для комплексов $H_3N...HF$, $H_3N...HCl$ (А) и $NH_3...ClH$

(Г) практически совпадают, т.е. межмолекулярное взаимодействие в этих комплексах описывается одной и той же потенциальной функцией. Это означает, что природа связывания в комплексе с классической Н-связью $H_3N...HCl$ (А) и в комплексе $NH_3...ClH$ (Г) с обратной ориентацией мономеров оказывается весьма сходной. Действительно, как видно на рис. 8а, при увеличении межмолекулярного расстояния $N...Cl$ на 1 \AA больше равновесного энергия связи в обоих комплексах уменьшается в 2 раза.

На рис. 8б также видно, что потенциальная кривая для комплекса $H_3N...ClF$ (А) с галогенной связью показывает более быстрый подъем при удалении мономеров друг от друга на расстояние,

превышающее равновесное на 1–2 Å. Это может указывать на заметный вклад в связывание в этом комплексе донорно-акцепторного взаимодействия и дисперсионной энергии, которые убывают с расстоянием быстрее, чем электростатическое взаимодействие. Как показал анализ [39] компонент энергии взаимодействия, дисперсионная энергия вносит один из основных вкладов в стабилизацию комплексов с галогенной связью.

Таким образом, рассмотрены комплексы, образованные NH_3 и HCl при различных вариантах взаимной ориентации молекул (неподеленной пары атома азота и ковалентной связи $\text{H}-\text{Cl}$): $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$ (А), $\text{NH}_3\cdots\text{HCl}$ (Б), $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClH}$ (В) и $\text{NH}_3\cdots\text{ClH}$ (Г). С целью сравнения проведены также квантово-химические расчеты методом MP2/aug-cc-pVTZ В- и Г-комплексов метанида с HCl , а также комплексов $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ (А) и $\text{NH}_3\cdots\text{ClF}$ (Б) с галогенной связью. Комплексы $\text{N}\cdots\text{H}-\text{Cl}$ с водородной связью найдены более стабильными по сравнению с комплексами типа $\text{N}\cdots\text{Cl}-\text{H}$; NBO -анализ показывает доминирование взаимодействия $n\text{N} \rightarrow \sigma^*\text{HCl}$ в комплексах первого типа и значительный вклад взаимодействия $\sigma\text{HCl} \rightarrow \text{Ry}^*\text{N}$ в комплексах второго типа. Во всех рассмотренных комплексах отмечается переход электронного заряда на молекулу акцептора электронной пары, HCl или ClF , величина которого коррелирует с энергией возмущения $E(2)$ и заселенностью вакантной σ^* -орбитали акцептора.

А-комплекс $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ с галогенной связью и В-комплекс метанида $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{ClH}$ показывают сходство в свойствах с А-комплексом $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$: большое значение электронной плотности ρ и отрицательные значения плотности потенциальной энергии V_{BCP} в критической точке (КТ) межмолекулярного контакта. Сдвиг электронной плотности при образовании комплексов показывает во всех случаях принципиально сходную картину с увеличением электронной плотности на атомах N и C и ее уменьшением в области, прилегающей к атомам H и Cl акцептора.

Для комплексов, образованных NH_3 и HCl , потенциальные кривые конфигурационных переходов $\text{A} \rightarrow \text{B}$ и $\text{B} \rightarrow \text{Г}$ имеют сходную форму с максимумом при значении угла α ($\angle\text{NClH}$) равном примерно 90° . Эволюция межмолекулярного связевого пути, сопровождающая трансформацию Б-комплекса $\text{NH}_3\cdots\text{HCl}$ в Г-комплекс $\text{NH}_3\cdots\text{ClH}$, связана с “заменой” КТ контакта $\text{N}\cdots\text{H}$ на КТ контакта $\text{N}\cdots\text{Cl}$ при значениях $\alpha \sim 50^\circ$, которые близки к значению этого угла в переходном состоянии реакции взаимопревращения комплексов. Геометрия связевого пути, а также сдвиги электронной плотности и расчетные значения энергий $E(2)$ указывают на то, что при углах α

близких к 50° оба атома молекулы HCl могут участвовать в связывании с азотом аммиака.

Сравнение потенциальных кривых взаимодействия мономеров позволяет сделать вывод о сходной природе межмолекулярных сил, определяющих связывание при сближении молекул NH_3 и HCl с образованием А- и Г-комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scheiner S.* Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective. New York: Oxford University Press., 1997.
2. *Isaev A.N.* // Comput. Theor. Chem. 2017. V. 1117. P. 141.
3. *Исаев А.Н.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1588.
4. *Isaev A.N.* // Comput. Theor. Chem. 2018. V. 1142. P. 28.
5. *Umeyama H.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 330.
6. *Roeggen I., Dahl T.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 511.
7. *Bloemink H.I., Evans C.M., Holloway J.H., Legon A.C.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 248. P. 260.
8. *Karpfen A.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 2064.
9. *Nepal B., Scheiner S.* // Chem. Phys. 2015. V. 456. P. 34.
10. *Bartashevich E., Tsirelson V.* // J. Comput. Chem. 2018. V. 39. P. 573.
11. *Topp W.C., Allen L.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5291.
12. *Aldrich H.S., Cusachs L.C., Gary L.P.* // Int. J. Quant. Chem., Quantum Biology Symposium. 1974. V. 1. P. 55.
13. *Latajka Z., Scheiner S.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 4131.
14. *Panek J.J., Jezierska A.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 650.
15. *Scheiner S.* // Int. J. Quant. Chem. 2013. V. 113. P. 1609.
16. *Andrews L., Wang X., Mielke Z.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 6054.
17. *Ma F., Li Z.-R., Xu H.-L., Li Z.-J. et al.* // Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. 2009. V. 10. P. 1112.
18. *Scheiner S.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 164313/1.
19. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
20. *Quiñero D., Estarellas C., Frontera A., Deyà P.M.* // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 508. P. 144.
21. *Moller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
22. *Purvis III G.D., Bartlett R.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 1910.
23. *Scuseria G.E., Schaefer III H.F.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 3700.
24. *Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796.
25. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 553.
26. *Reed A.E., Weinhold F., Curtiss L.A., Pochatko D.J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5687.

27. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 899.
28. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
29. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules, a Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press. 1993.
30. *Lu T., Chen F.* // J. Comp. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
31. Hydrogen Bonding – New Insights. Ed.: Grabowski S.J. New York: Springer, 2006.
32. *Del Bene J.E., Alkorta I., Elguero J.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 675. P. 46.
33. *Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F.A.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 735.
34. *Breneman C.M., Wiberg K.B.* // J. Comput. Chem. 1990. V. 11. P. 361.
35. *Isaev A.N.* // Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1090. P. 180.
36. *Cremer D., Kraka E.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1984. V. 23. P. 627.
37. *Novoa J.J., Lafuente P., Mota F.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 290. P. 519.
38. *Steiner T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 48.
39. *Riley K.E., Hobza P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 17742.