

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ДИМЕТИЛКАРБОНАТА И МЕТИЛАМИНА, ПРОТЕКАЮЩИХ ПО МЕХАНИЗМУ “ПРИСОЕДИНЕНИЯ–ОТЩЕПЛЕНИЯ” ПРИ КАТАЛИЗЕ ОКСИДОМ ЦИНКА

© 2022 г. А. Я. Самуилов^{а,*}, Я. Д. Самуилов^а

^а Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, Россия

*e-mail: ysamuilov@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.06.2021 г.

После доработки 04.07.2021 г.

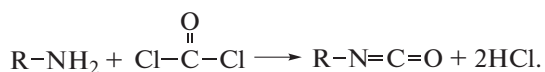
Принята к публикации 05.07.2021 г.

Квантово-химическими методами wB97XD/6-311++G(df,p), M06/6-311++G(df,p) и PBE0/6-311++G(df,p) исследованы механизм и термодинамические параметры активации и реакций диметилкарбоната с метиламином и его водородносвязанными комплексами с метанолом по механизму “присоединения–отщепления” при катализе кубическим тетрамером оксида цинка. Показано, что превращения протекают через циклические переходные состояния, образование комплекса диметилкарбоната и диметокси(метиламино)метанола с оксидом цинка приводит к значительному усилению орбитальных взаимодействий по сравнению с некаталитическими реакциями. В соответствии с расчетными данными превращения, протекающие по механизму “присоединения–отщепления” характеризуются большей предпочтительностью по сравнению с механизмом нуклеофильного замещения S_N2 .

Ключевые слова: DFT, диметилкарбонат, карбаматы, катализ, механизм

DOI: 10.31857/S0044453722020248

Полиуретаны – одни из важнейших гетероцепных полимерных материалов, объемы производства и области применения которых возрастают из года в год. Благодаря своим универсальным свойствам они могут применяться в различных областях – медицине, производстве обуви, автомобилестроении, судостроении и многих других [1–3]. Полиуретаны обычно получают взаимодействием диизоцианатов с ди- или полиолами [4]. Долгое время изоцианаты в промышленных масштабах получали фосгенированием первичных аминов [5, 6]:

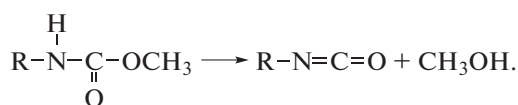
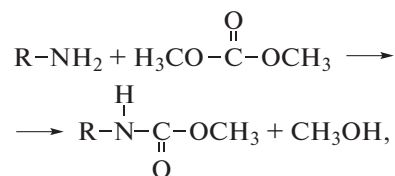


Фосген – крайне токсичное соединение, использовавшееся в качестве боевого отравляющего вещества в годы Первой мировой войны. В ходе реакции выделяется большое количество хлористого водорода, который необходимо утилизировать. Поэтому поиск альтернативных методов производства изоцианатов – важная и актуальная задача.

К бесфосгенным методам получения изоцианатов можно отнести прямое карбонилирование нитросоединений в изоцианаты [7, 8], окислительное карбонилирование первичных аминов [9, 10], моче-

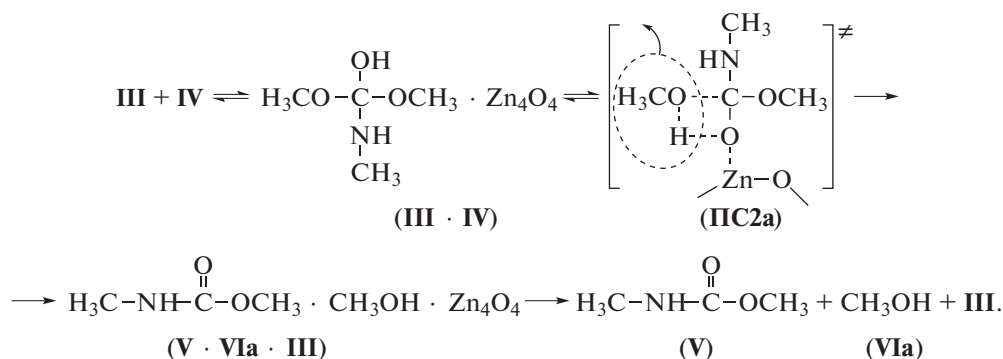
винный путь получения изоцианатов [11], методы, основанные на перегруппировках Курциуса [12] и Гоффмана [13]. Однако, промышленного применения данные методы не нашли вследствие необходимости создания высоких температур и давлений, низких выходов, протекания побочных процессов, что приводит к снижению селективности.

Среди бесфосгенных методов синтеза изоцианатов наиболее перспективен карбонатный метод, который заключается в том, что на первой стадии взаимодействием первичных аминов с диметилкарбонатом (ДМК) получают карбаматы, которые на второй стадии термически разлагают на изоцианаты и метанол [14]:



Аминоспирт (IV) способен к внутримолекулярному переносу водорода от гидроксильной к метоксигруппе с образованием N,O-диметилкарбамата (V) и мономера метанола (VIa) [17]. Нами изучено катализируемое кубическим тетрамером оксида цинка превращение аминоспирта (IV) в карбамат

(V). В реакции первоначально происходит образование предреакционного комплекса (III · IV), который через переходное состояние (ПС2a) превращается в послереакционный комплекс (V · VIa · III), распадающийся на карбамат (V), мономер метанола (VIa) и тетрамер оксида цинка (III):



На рис. 1 приведены шаростержневые модели рассматриваемых переходных состояний.

Обе стадии превращения протекают через циклические синхронные переходные состояния. В табл. 1 приведены термодинамические параметры элементарных стадий рассматриваемых превращений.

Как видно из табл. 1, образование предреакционного комплекса (I-II-III) экзотермично. Но данный процесс характеризуется большими от-

рицательными величинами энтропии. Поэтому свободная энергия Гиббса рассматриваемого процесса будет положительной по данным методов M06 и PBE0 и слегка отрицательной по данным метода WB97XD. Барьер свободной энергии на пути перехода предреакционного комплекса (I-II-III) к переходному состоянию (ПС1a) практически полностью обусловлен энтальпийным членом. Превращение переходного состояния

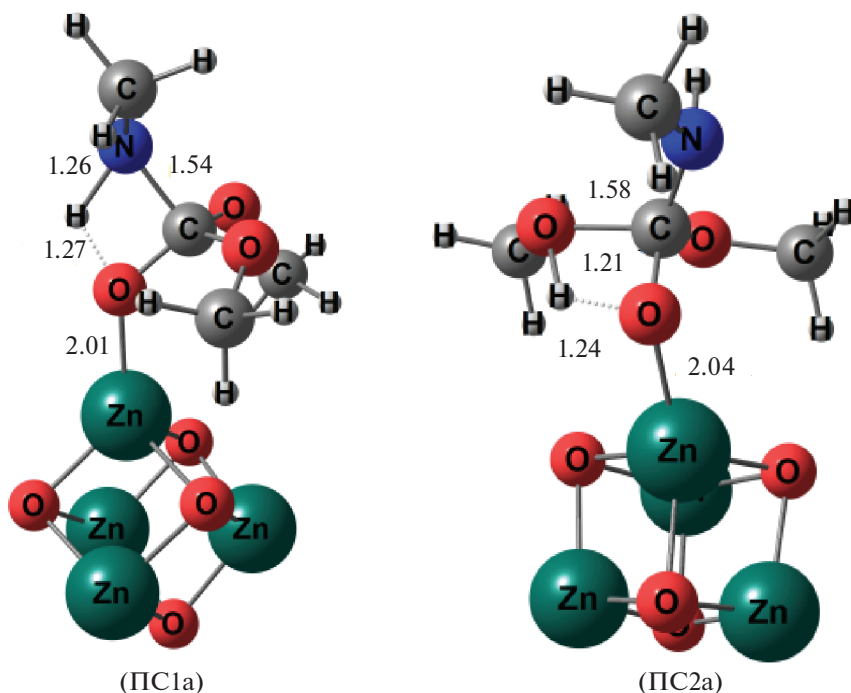


Рис. 1. Шаростержневые модели переходных состояний стадий образования диметокси(метиламино)метанола (ПС1a) и N,O-диметилкарбамата (ПС2a). Цифрами указаны расстояния между атомами в Å (данные расчета методом M06).

Таблица 1. Термодинамические параметры элементарных стадий реакции метиламина с ДМК по механизму “присоединения–отщепления” при катализе кубическим тетрамером оксида цинка в газовой фазе при 298 К

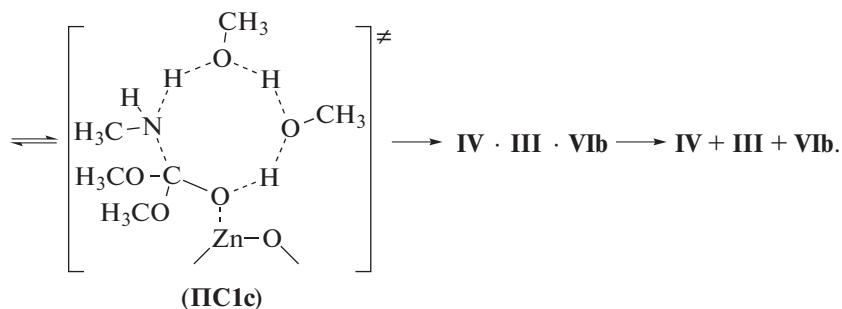
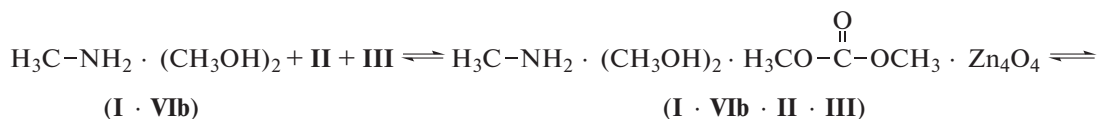
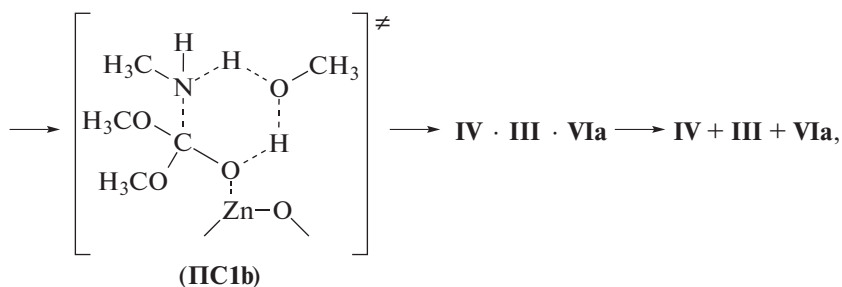
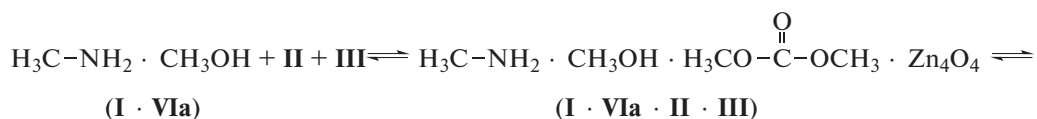
Реакция	Метод	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
$I + II + III \rightarrow I \cdot II \cdot III$	M06	6.5	-96.6	-345.8
	PBE0	18.3	-86.0	-349.9
	WB97XD	-1.2	-106.3	-352.3
$I \cdot II \cdot III \rightarrow PC1a$	M06	89.1	89.6	1.7
	PBE0	83.7	81.8	-6.3
	WB97XD	87.7	86.4	-4.5
$PC1a \rightarrow IV \cdot III$	M06	-69.1	-72.7	-12.0
	PBE0	-66.3	-64.4	6.3
	WB97XD	-73.7	-70.8	9.8
$IV \cdot III \rightarrow IV + III$	M06	68.6	119.4	170.3
	PBE0	60.1	110.7	169.5
	WB97XD	81.7	131.2	166.0
$IV + III \rightarrow IV \cdot III$	M06	-77.7	-125.1	-159.1
	PBE0	-65.2	-114.7	-165.9
	WB97XD	-86.7	-134.1	-159.2
$IV \cdot III \rightarrow PC2a$	M06	107.3	103.5	-12.5
	PBE0	98.8	95.3	-11.5
	WB97XD	106.2	102.0	-14.2
$PC2a \rightarrow V \cdot VIa \cdot III$	M06	-256.8	-251.1	19.4
	PBE0	-266.3	-247.4	63.4
	WB97XD	-263.1	-253.9	31.1
$V \cdot VIa \cdot III \rightarrow V + VIa + III$	M06	116.3	216.3	335.2
	PBE0	116.2	208.9	311.1
	WB97XD	133.4	232.7	333.2

(PC1a) в послереакционный комплекс ($IV \cdot III$) экзотермично и характеризуется небольшим изменением энтропии. Его распад, наоборот, эндотермичен, протекает с увеличением энтропии и свободной энергии.

В катализируемом тетрамером оксида цинка (III) превращении аминспирта (IV) в карбамат (V) образование предреакционного комплекса ($IV \cdot III$) также протекает экзотермично и сопровождается уменьшением энтропии. В отличие от первой стадии, этот процесс характеризуется уменьшением свободной энергии. Переход от предреакционного комплекса ($IV \cdot III$) к переходному состоянию (PC2a), как и на первой стадии, эндотермичен и сопровождается незначительным уменьшением энтропии. Превращение переходного состояния

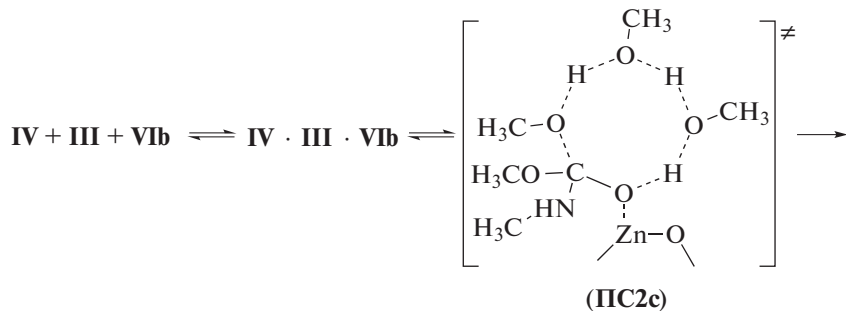
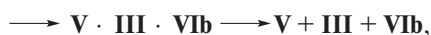
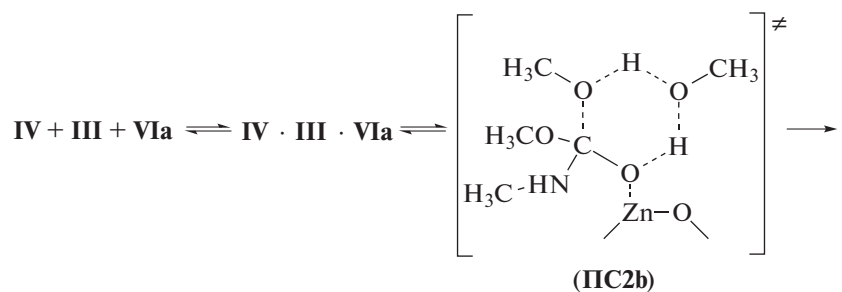
(PC2a) в послереакционный комплекс ($V \cdot VIa \cdot III$) протекает с уменьшением свободной энергии, обусловленным энтальпийной составляющей свободной энергии. Распад комплекса ($V \cdot VIa \cdot III$), как и на первой стадии, эндотермичен. Он протекает с увеличением энтропии и свободной энергии.

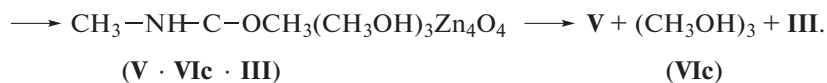
В [17] было показано, что выделяющийся в ходе реакции метанол способен оказывать автокаталитическое действие. С целью выявления возможности автокатализа в превращениях с участием оксида цинка (III) были изучены реакции карбоната (II) с водородосвязанными комплексами метиламина с мономером (VIa) и димером (VIb) метанола. Проведенные нами расчеты показали, что превращения протекают в соответствии со следующими схемами:



Было обнаружено, что водородсвязанные комплексы метанола могут принимать участие и в процессе превращения аминспирта (IV) в карба-

мат (V). Расчеты показали, что превращения протекают по следующим схемам:





На рис. 2 приведены шаростержневые модели переходных состояний рассматриваемых превращений.

Как следует из рис. 2, рассматриваемые превращения протекают через синхронные переходные состояния, в которых разрыв старых и образование новых связей протекают одновременно. В табл. 2 приведены термодинамические параметры элементарных актов рассматриваемых превращений.

Как видно из табл. 2, для стадии образования диметокси(метиламино)метанола (IV) и его превращения в карбамат (V) характерны следующие закономерности:

– образование предреакционных комплексов сопровождается уменьшением энтальпии и энтропии; из сравнения табл. 1 и 2 видно, что стабильность предреакционных комплексов как на стадии образования диметокси(метиламино)метанола (IV), так и на стадии его превращения в

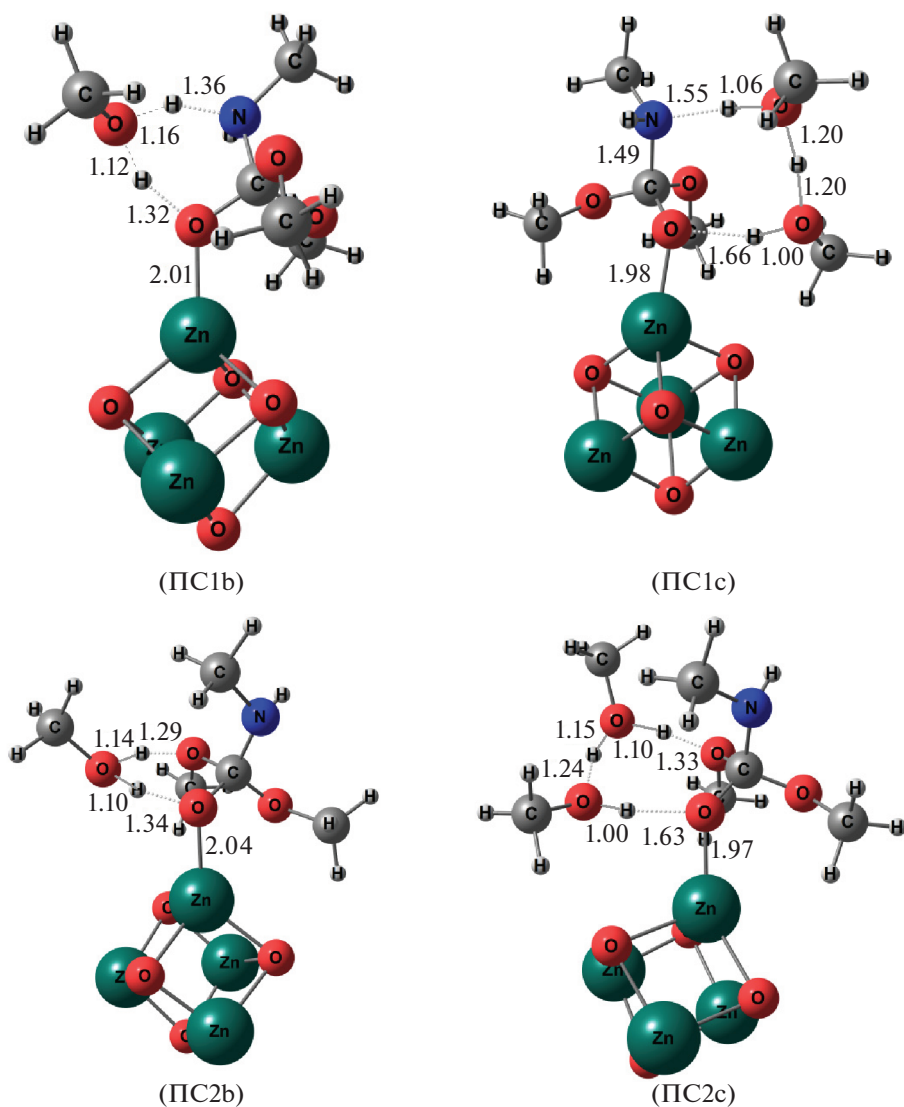


Рис. 2. Шаростержневые модели переходных состояний образования диметокси(метиламино)метанола (IV) с участием водородсвязанных комплексов метиламина и мономера (ПС1b) и димера метанола (ПС1c) и его превращения в карбамат (V) с участием мономера (ПС2b) и димера (ПС2c) метанола. Цифрами указаны расстояния между атомами в Å (данные расчета методом M06).

Таблица 2. Термодинамические параметры элементарных стадий образования диметокси(метиламино)метанола (IV) с участием водородно связанных комплексов метиламина и мономера и димера метанола и его превращения в карбамат (V) с участием мономера (VIa) и димера (VIb) метанола в газовой фазе при 298 К

Реакция	Метод	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
$I \cdot VIa + II + III \rightarrow I \cdot VIa \cdot II \cdot III$	M06	-3.7	-118.9	-386.2
	PBE0	9.4	-104.2	-381.2
	WB97XD	-18.3	-131.8	-381.0
$I \cdot VIa \cdot II \cdot III \rightarrow PC1b$	M06	45.0	39.3	-18.9
	PBE0	34.7	22.7	-40.5
	WB97XD	44.1	38.4	-19.2
$PC1b \rightarrow IV \cdot III \cdot VIa$	M06	-41.2	-33.8	24.8
	PBE0	-28.5	-20.8	25.8
	WB97XD	-39.8	-30.8	30.2
$IV \cdot III \cdot VIa \rightarrow IV + III + Via$	M06	85.8	180.0	315.9
	PBE0	76.4	171.6	319.4
	WB97XD	100.7	193.5	311.3
$I \cdot VIb + II + III \rightarrow I \cdot VIb \cdot II \cdot III$	M06	-65.1	-186.2	-406.1
	PBE0	-15.9	-132.0	-389.4
	WB97XD	-47.8	-158.9	-372.7
$I \cdot VIb \cdot II \cdot III \rightarrow PC1c$	M06	87.7	75.2	-41.9
	PBE0	33.7	23.0	-36.2
	WB97XD	35.9	28.1	-26.1
$PC1c \rightarrow IV \cdot III \cdot VIb$	M06	-25.3	-18.5	23.0
	PBE0	-20.5	-11.8	29.0
	WB97XD	-23.8	-15.9	26.5
$IV \cdot III \cdot VIb \rightarrow IV + III + VIb$	M06	95.1	212.2	392.8
	PBE0	95.9	206.2	370.0
	WB97XD	129.6	236.5	358.6
$IV + III + Via \rightarrow IV \cdot III \cdot Via$	M06	-78.2	-171.1	-311.3
	PBE0	-76.0	-170.1	-315.8
	WB97XD	-88.7	-183.3	-317.3
$IV \cdot III \cdot Via \rightarrow PC2b$	M06	68.8	57.5	-35.2
	PBE0	69.6	60.3	-31.2
	WB97XD	61.4	52.9	-28.3
$PC2b \rightarrow V \cdot III \cdot VIb$	M06	-227.5	-216.2	38.0
	PBE0	-238.0	-212.3	86.3
	WB97XD	-244.1	-221.4	76.2
$V \cdot III \cdot VIb \rightarrow V + III + VIb$	M06	138.6	251.7	379.6
	PBE0	137.4	244.8	360.2
	WB97XD	173.5	277.7	349.4
$IV + III + VIb \rightarrow IV \cdot III \cdot VIb$	M06	-102.3	-214.4	-376.2
	PBE0	-82.7	-194.1	-373.8
	WB97XD	-121.9	-230.2	-363.5
$IV \cdot III \cdot VIb \rightarrow PC2c$	M06	48.3	44.3	-13.6
	PBE0	32.3	21.8	-35.1
	WB97XD	37.8	25.9	-40.1
$PC2c \rightarrow V \cdot III \cdot Vic$	M06	-205.0	-195.3	32.6
	PBE0	-184.6	-160.8	79.8
	WB97XD	-203.5	-182.2	71.6
$V \cdot III \cdot Vic \rightarrow V + III + Vic$	M06	147.8	265.6	395.2
	PBE0	121.2	232.0	371.5
	WB97XD	181.5	298.7	392.9

Таблица 3. Термодинамические параметры активации и реакции метиламина с ДМК по механизму “присоединения–отщепления” при катализе тетрамером оксида цинка в газовой фазе при 298 К

Реакция	Метод	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль К)	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
I + II + III → IV + III	M06	95.6	-7.0	-344.1	95.1	39.7	-185.8
	PBE0	102	-4.2	-356.2	95.8	42.1	-180.4
	WB97XD	86.5	-19.9	-356.8	94.5	40.5	-181.0
I · VIa + II + III → IV + III + VIa	M06	41.3	-79.6	-405.1	85.9	66.6	-64.4
	PBE0	44.1	-81.5	-421.7	92.0	69.3	-76.5
	WB97XD	25.8	-93.4	-400.2	86.7	69.3	-58.7
I · VIb + II + III → IV + III + VIb	M06	22.6	-111.0	-448.0	92.4	82.7	-32.2
	PBE0	17.8	-109.0	-425.6	93.2	85.4	-26.6
	WB97XD	-11.9	-130.8	-398.8	93.9	89.8	-13.7
IV + III → V + VIa + III	M06	29.6	-21.6	-171.6	-110.9	-56.4	183
	PBE0	33.6	-19.4	-177.4	-116.5	-57.9	197.1
	WB97XD	19.5	-32.1	-173.4	-110.2	-53.3	190.9
IV + III + VIa → V + III + VIb	M06	-9.4	-113.6	-346.5	-98.3	-78.1	71.1
	PBE0	-6.4	-109.8	-347.0	-107.0	-77.3	99.5
	WB97XD	-27.3	-130.4	-345.6	-97.9	-74.1	80.0
IV + III + VIb → V + III + VIc	M06	-54.0	-170.1	-389.8	-111.2	-99.8	38.0
	PBE0	-50.4	-172.3	-408.9	-113.8	-101.1	42.4
	WB97XD	-84.1	-204.3	-403.6	-106.1	-87.8	60.9

карбамат (V) увеличивается с ростом степени ассоциированности метанола;

– переход от предреакционных комплексов к переходным состояниям эндотермичен и сопровождается уменьшением энтропии;

– переход от переходных состояний к послереакционным комплексам протекает с выделением тепла, увеличением энтропии и характеризуется значительным уменьшением свободной энергии;

– распад послереакционных комплексов протекает с поглощением тепла и со значительным увеличением энтропии, характеризуется положительными значениями свободной энергии.

В табл. 3 приведены термодинамические параметры активации и реакции рассматриваемых превращений.

Из данных табл. 3 следует, что катализ оксидом цинка (III) как в случае взаимодействия амина (I) с карбонатом (II), так и в случае превращения аминспирта (IV) в карбамат (V) приводит более чем двухкратному уменьшению барьера свободной энергии Гиббса по сравнению с некаталитическими превращениями [17]. В каталитической реакции происходит резкое снижение энтальпийного барьера. Высота барьера свободной энергии активации в каталитической реакции, в отличие от некаталитического превращения, определяется энтропийным фактором, что подтверждается всеми расчетными методами. Как

следует из приведенных данных, кластеры метанола могут оказывать существенное автокаталитическое действие. С увеличением степени ассоциации метанола свободные энергии активации рассматриваемых превращений уменьшаются.

В процессах превращения аминспирта (IV) в карбамат (V) наблюдаются отрицательные значения свободных энергий активации. Причина этого – большое уменьшение свободной энергии при образовании предреакционных комплексов. И в случае образования аминспирта (IV), и в случае его превращения в карбонат (V), наиболее предпочтительны взаимодействия с участием димерной формы метанола. Все расчетные методы одинаково передают тенденции изменения свободных энергий и энтальпий активации и реакции рассматриваемых превращений, однако имеются отличия в описании энтропий активации и реакции.

В рассматриваемых превращениях как в случае некаталитической реакции, так и в случае катализируемой оксидом цинка реакции, уменьшение энергий активации происходит по мере уменьшения потенциалов ионизации метиламина и его смешанных ассоциатов с метанолом. Эти данные указывают на важность межорбитальных донорно-акцепторных взаимодействий в определении активности в рассматриваемых превращениях. Образование ДМК и диметокси(метиламино)ме-

Таблица 4. Адиабатические первые потенциалы ионизации (I) и сродства к электрону (E_A) ДМК (II), диметокси(метиламино)метанола (IV), их комплексов с тетрамером оксида цинка (III)

Соединение	Метод	I , эВ	E_A , эВ
II	wB97XD	10.6	-1.0
	M06	10.5	-0.7
	PBE0	10.3	-0.6
II · III	wB97XD	7.4	1.1
	M06	7.5	1.6
	PBE0	7.2	1.3
IV	wB97XD	8.2	-0.9
	M06	8.3	-0.7
	PBE0	8.1	-0.6
III · IV	wB97XD	6.8	1.0
	M06	6.8	1.5
	PBE0	6.7	1.3

танолом комплексов с оксидом цинка приводит к значительному уменьшению потенциала ионизации и увеличению сродства к электрону (табл. 4), что обуславливает усиление орбитальных взаимодействий между реагентами, возникающими в ходе реакции.

Рассмотрение реакции ДМК с метиламином и его водородносвязанными комплексами с метанолом по механизму “присоединения–отщепления” при катализе оксидом цинка показывает, что превращения развиваются по ряду параллельных направлений. Первая стадия – образование диметокси(метиламино)метанола (IV) является лимитирующей. Однако барьеры свободной энергии этой стадии меньше, чем при протекании реакции при катализе оксидом цинка (III) по механизму S_N2 [22]. Образование тетраэдрических интермедиатов обратимо. Однако в присутствии спиртов они практически моментально должны превращаться в карбамат (V). Таким образом, механизм “присоединения–отщепления” имеет явное преимущество по сравнению с механизмом нуклеофильного замещения S_N2 .

В соответствии с полученными в результате расчетов данными, основными путями образования аминспирта (IV), карбамата (V) в рассматриваемом превращении являются автокаталитические реакции с участием ассоциатов метанола. Это положение подтверждается экспериментальными данными.

В работах [27, 28] было показано, что в реакциях первичных аминов с ДМК при катализе кислотами Льюиса наблюдается индукционный период. Это взаимодействие начинает протекать с ощутимой скоростью только тогда, когда в реакционной среде появляются в результате медленной реакции

продукты превращения, т.е. рассматриваемые превращения являются автокаталитическими. Было показано, что целенаправленное введение в реакционную систему спиртов приводит к исчезновению индукционного периода. Эти данные свидетельствуют о том, что автокаталитический эффект связан именно со спиртом, образующимся в ходе реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что взаимодействие ДМК с первичными аминами при катализе оксидом цинка по механизму “присоединения–отщепления” протекает по ряду параллельных направлений. Важнейшие из них – автокаталитические реакции с участием молекул спирта, образующихся в ходе реакции. Образование промежуточного аминспирта при реализации этого механизма – стадия, лимитирующая скорость реакции. Превращение аминспирта в карбамат при автокатализе молекулами спирта протекает быстро. По сравнению с механизмом нуклеофильного замещения S_N2 механизм “присоединения–отщепления” при взаимодействии метиламина с ДМК при катализе оксидом цинка более предпочтителен. Образование комплексов оксида цинка с ДМК, диметокси(метиламино)метанолом приводит к уменьшению потенциалов ионизации и увеличению сродства к электрону реагентов. Эти явления способствуют повышению реакционной способности комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szycher's Handbook of Polyurethanes / Ed. by M. Szycher. Boca Raton: CRC Press, 1999. 696 p.
2. Polyurethanes for Coatings / Ed. by M. Bock. Hannover: Kurt R. Vincentz Verlag, 2001. 237 p.
3. Polyurethanes as Specialty Chemicals - Principles and Applications / Ed. by T. Thomson. Boca Raton: CRC Press, 2005. 190 p.
4. Advances in Urethane: Science and Technology. V. 13 / Ed. by K. Frisch, D. Klemperer. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc. 1993. 190 p.
5. Babad H., Zeiler A.G. Chemistry of Phosgene // Chem. Rev. 1973. V. 73. P. 75.
<https://doi.org/10.1021/cr60281a005>
6. Phosgenations: A Handbook / Ed. by L. Cotarca, H. Eckert. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2003. 668 p.
7. Tafesh A.M., Weiguny J. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2035.
<https://doi.org/10.1021/cr950083f>
8. Hardy W.B., Bennett R.P. // Tetrahedron Lett. 1967. V. 8. P. 961.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)90615-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)90615-4)
9. Kelkar A.A., Kolhe D.S., Kanagasalapathy S., Chaudhari R.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 172.
<https://doi.org/10.1021/ie00001a024>

10. *Valli V.Z.K., Alper H.* // *Organometallics*. 1995. V. 14. P. 80.
<https://doi.org/10.1021/om00001a016>
11. *Amino group chemistry* / Ed. by A. Ricci. Weinheim: Wiley – VCH, 2008. 394 p.
12. *Leogane O., Lebel H.* // *Synthesis*. 2009. P. 1935.
<https://doi.org/10.1055/s-0029-1216795>
13. *Gogoi P., Konwar D.* // *Tetrahedron Lett.* 2007. V. 48. P. 531.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.11.134>
14. *Grego S., Aricò F., Tundo P.* // *Org. Process Res. Dev.* 2013. V. 17. P. 679.
<https://doi.org/10.1021/op4000048>
15. *Selva M.* // *Pure Appl. Chem.* 2007. V. 79. P. 1855.
<https://doi.org/10.1351/pac200779111855>
16. *Selva M., Perosa A.* // *Green Chem.* 2008. V. 10. P. 457.
<https://doi.org/10.1039/b713985c>
17. *Самуилов А.Я., Алекбаев Д.Р., Самуилов Я.Д.* // *Журн. орган. химии*. 2018. Т. 54. С. 1441. (Samuilov A.Ya., Alekbaev D.R., Samuilov Ya.D. // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. V. 54. P. 1453).
<https://doi.org/10.1134/S1070428018100032>
18. *Han Y., Liu B.* // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 109.
<https://doi.org/10.1039/C4CY01130A>
19. *Li H.-Q., Cao Y., Li X.-T., Wang L.-G., Li F.-J., Zhu G.-Y.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 53. P. 626.
<https://doi.org/10.1021/ie4029945>
20. *Li F., Wang Y., Xue W., Zhao X.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009. V. 84. P. 48.
<https://doi.org/10.1002/jctb.2003>
21. *Li F., Wang Y., Xue W., Zhao X.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007. V. 82. P. 209.
<https://doi.org/10.1002/jctb.1659>
22. *Samuilov A.Ya., Balabanova F.B., Samuilov Ya.D.* // *Comp. Theor. Chem.* 2015. V. 1067. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.004ю>
23. *Chai J.-D., Head-Gordon M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 6615.
<https://doi.org/10.1039/B810189B>
24. *Zhao Y., Truhlar D.* // *Theor. Chem. Account.* 2008. V. 120. P. 215.
<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0401-8>
25. *Adamo C., Barone V.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>
26. *Frisch M. J. et al.* Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
27. *Baba T., Kobayashi A., Kawanami Y., Inazu R., Ishikawa A., Echizenn T., Murai K., Aso S., Inomata M.* // *Green Chem.* 2005. V. 7. P. 159.
<https://doi.org/10.1039/B413334J>
28. *Zhang H., Guo X., Zhang Q., Ma Y., Zhou H., Li J., Wang L., Deng Y.* // *J. Molec. Catal. A: Chemical.* 2008. V. 296. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.08.020>