

02

## Влияние полярного растворителя на $\pi\pi^*$ -полосы поглощения изомеров хлорфенола

© Е.Е. Цеплин, С.Н. Цеплина, О.Г. Хвостенко

Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,  
450075 Уфа, Россия

e-mail: tzeplin@mail.ru

Поступила в Редакцию 11.04.2018 г.

Получены спектры оптического поглощения *пара*-хлорфенола, *мета*-хлорфенола и *орто*-хлорфенола в газовой фазе и полярном растворителе (метаноле). Показано, что батохромные сдвиги первой и второй  $\pi\pi^*$ -полос поглощения в растворе метанола по сравнению с газовой фазой обусловлены образованием водородной связи между молекулой хлорфенола и молекулой метанола и воздействием на образовавшийся водородный комплекс среды растворителя. Результат получен при использовании расчетов электронных спектров методом TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) с применением модели поляризуемого континуума.

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46699.104-18

### Введение

Определение влияния окружающей среды растворителя является важной задачей для многих областей научной и технической деятельности. Для описания взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя предложено несколько теоретических моделей [1,2], одной из которых является модель поляризуемого континуума (PCM) [3]. Применение этой модели с теорией временной зависимости функционала плотности (TDDFT) хорошо описывает сдвиги полос поглощения и люминесценции в различных растворителях [4–7]. При этом в полярных растворителях наряду с учетом общего эффекта растворителя необходимо учитывать ближайшую сольватную оболочку из молекул растворителя, образующих водородные связи с молекулой растворенного вещества [1,8]. Наиболее изученной является ближайшая сольватная оболочка, образуемая молекулами воды [1,5,8,9]. Вместе с тем, насколько нам известно, исследования ближайшей сольватной оболочки молекул в растворе метанола и использование ее с моделью PCM для анализа сдвигов полос поглощения не проводились. С помощью модели PCM было проведено исследование ассоциатов молекул метанола в жидкой фазе, показавшее хорошее воспроизведение экспериментального ИК спектра [10]. Настоящая работа посвящена исследованию механизма сдвига  $\pi\pi^*$ -полос поглощения в растворе метанола по сравнению с газовой фазой на примере изомеров хлорфенола. При моделировании общих эффектов растворителя использовалась модель PCM, а для учета специфических взаимодействий (водородных связей) необходимо определить ближайшую сольватную оболочку молекул хлорфенола.

Для образования водородных связей необходимо наличие во взаимодействующих молекулах донорно-акцепторных функциональных групп [11]. Молекула метанола обладает акцепторной (для электрона) гидроксильной

группой  $-O-H$ , которая образует устойчивую водородную связь с атомом — донором электрона, например, кислородом ( $-O-H \cdots O-$ ) [11]. Поэтому для определения ближайшей сольватной оболочки молекулы в растворе метанола необходимо учитывать количество в молекуле функциональных донорных групп. Например, в хинонах донорами электронов являются две карбоксильные группы, поэтому ближайшую сольватную оболочку хинонов составляют две молекулы метанола, образующие водородные связи с молекулой хинона. Учет этой оболочки из двух молекул метанола объясняет сдвиги полос поглощения хинонов в метаноле по сравнению с неполярным растворителем (гексаном) [12–14]. В исследуемых в настоящей работе молекулах изомеров хлорфенола донором электронов для образования водородной связи является только атом кислорода гидроксильной группы [11]. Следовательно, в растворе метанола будет образовываться, вероятнее всего, только одна водородная связь между молекулой хлорфенола и молекулой метанола. Поэтому в качестве ближайшей сольватной оболочки исследуемых молекул была выбрана одна молекула метанола, образующая водородную связь с атомом кислорода молекулы хлорфенола.

Что касается батохромного сдвига полос поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$  в полярных растворителях, то природа этого сдвига качественно объясняется увеличением дипольного момента молекулы в возбужденном состоянии, что приводит к усилению диполь-дипольного взаимодействия молекулы с растворителем, и как следствие, к стабилизации возбужденного состояния [11,15]. Для проверки этого объяснения в настоящей работе были вычислены дипольные моменты исследуемых молекул в основном и возбужденных состояниях и проведен соответствующий анализ.

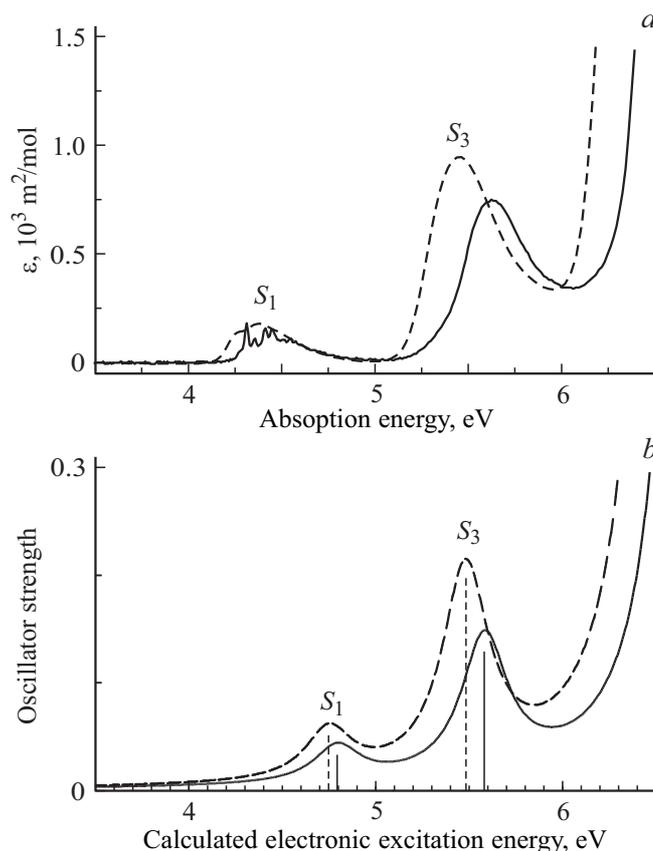
Спектры оптического поглощения изомеров хлорфенола были получены ранее другими авторами в раство-

ре циклогексана [16], в водном растворе (*пара*-хлорфенол) [17] и авторами настоящей работы в газовой фазе [18,19]. В работах [18,19] выполнена интерпретация спектров поглощения изомеров хлорфенола. В отличие от данных, приведенных в работах [18, 19], в настоящей работе спектры поглощения *пара*- и *мета*-хлорфенола в газовой фазе записаны в кювете с увеличенной длиной оптического пути (100 mm), что позволило получить спектры с большей интенсивностью и более разрешенной структурой.

## Методика исследований

Спектры поглощения *пара*-хлорфенола (Aldrich,  $\geq 99\%$ ), *мета*-хлорфенола (Aldrich,  $\geq 98\%$ ) и *орто*-хлорфенола (Aldrich,  $\geq 99\%$ ) записаны в газовой фазе и в растворе метанола (FLUKA, HYDRANAL  $\geq 99.99\%$ ) на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 со скоростью сканирования — 210 nm/min и спектральной шириной щели — 1 nm. Для получения спектров поглощения в газовой фазе небольшое количество исследуемого вещества на сутки помещалось на дно герметично закрытой кюветы с длиной оптического пути 100 mm при атмосферном давлении и температуре 295 K. За этот период времени в кювете скапливались пары вещества с давлением, близким к давлению насыщенного пара при данной температуре и достаточным для записи спектра. В то же время точного определения давления и соответственно концентрации исследуемого пара в работе не проводилось ввиду отсутствия надежных данных о его температуре. Учитывался тот факт, что температура исследуемого пара менялась в процессе получения спектра под воздействием УФ излучения прибора. В результате в настоящей работе для спектров поглощения в газовой фазе была измерена оптическая плотность, выраженная в относительных единицах.

Геометрия молекул и их водородных комплексов в основном электронном состоянии рассчитывалась методом DFT с гибридным функционалом B3LYP с базисным набором 6-311++G(d, p). Расчеты электронных спектров были выполнены методом TDDFT на основе функционала B3LYP и того же базисного набора 6-311++G(d, p) для 80 возбужденных синглетных состояний. Для учета общих эффектов растворителя при оптимизации геометрии и расчетах электронных спектров использовалась модель PCM [3]. В рамках этой модели для построения полости молекулы в диэлектрическом континууме были использованы стандартные радиусы универсального силового поля (UFF) [20]. Дипольные моменты возбужденных состояний были рассчитаны в рамках модели неравновесной сольватации [21,22]. Все квантово-химические вычисления проведены с использованием пакета программ Gaussian 09 [23]. Для визуализации геометрии и симуляции расчетных электронных спектров применялась программа Chemcraft 1.7 [24].

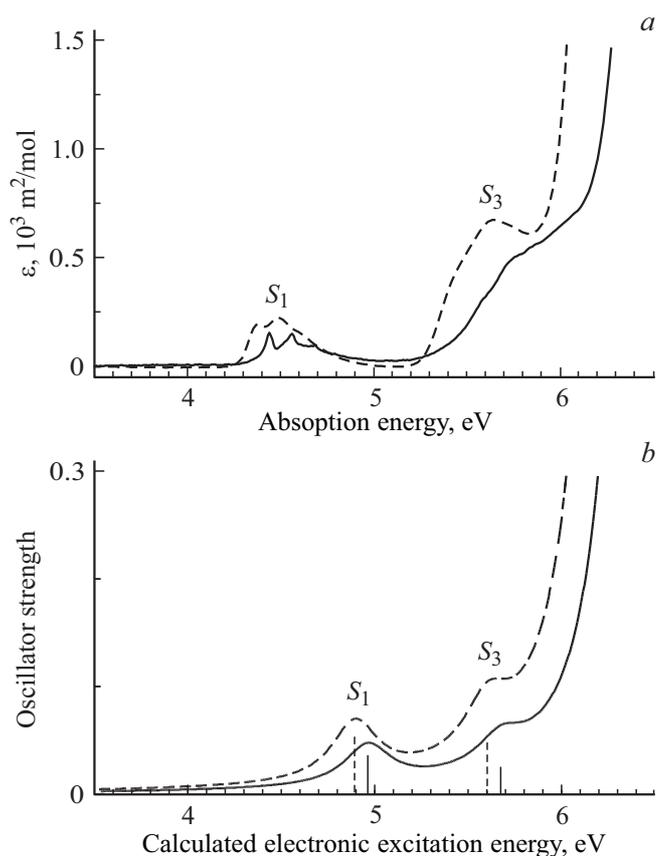


**Рис. 1.** *a* — спектры оптического поглощения *пара*-хлорфенола в газовой фазе (сплошная линия) и в растворе метанола (штриховая линия), интенсивность спектра поглощения в газовой фазе нормирована к интенсивности спектра поглощения в растворе метанола в соответствии с соотношением сил осцилляторов электронных переходов в молекуле и ее водородном комплексе; *b* — расчет методом TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) электронного спектра *пара*-хлорфенола (сплошная линия) и его водородного комплекса с молекулой метанола с применением модели PCM (штриховая линия).

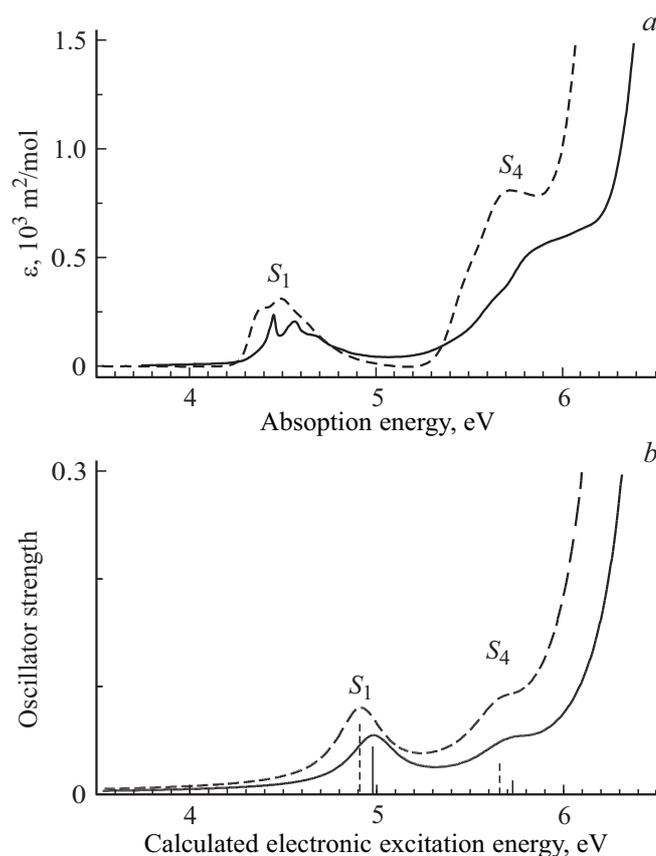
## Результаты и обсуждение

Спектры оптического поглощения изомеров хлорфенола, записанные в настоящей работе в газовой фазе и в растворе метанола, представлены на рис. 1, *a–3, a*. Расчетные электронные спектры молекул изомеров хлорфенола методом TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) показаны на рис. 1, *b–3, b* (сплошная линия). На тех же рис. 1, *b–3, b* приведены расчетные электронные спектры водородных комплексов молекул изомеров хлорфенола с молекулой метанола (штриховая линия), полученные методом TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) с использованием модели PCM. Структура водородных комплексов исследуемых изомеров хлорфенола представлена на рис. 4.

Первые две полосы в спектре поглощения изомеров хлорфенола соответствуют преимущественно переходам



**Рис. 2.** *a* — спектры оптического поглощения *мета*-хлорфенола в газовой фазе (сплошная линия) и в растворе метанола (штриховая линия), интенсивность спектра поглощения в газовой фазе нормирована к интенсивности спектра поглощения в растворе метанола в соответствии с соотношением сил осцилляторов электронных переходов в молекуле и ее водородном комплексе; *b* — расчет методом TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) электронного спектра *мета*-хлорфенола (сплошная линия) и его водородного комплекса с молекулой метанола с применением модели PCM (штриховая линия).



**Рис. 3.** *a* — спектры оптического поглощения *орто*-хлорфенола в газовой фазе (сплошная линия) и в растворе метанола (штриховая линия), интенсивность спектра поглощения в газовой фазе нормирована к интенсивности спектра поглощения в растворе метанола в соответствии с соотношением сил осцилляторов электронных переходов в молекуле и ее водородном комплексе; *b* — расчет методом TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) электронного спектра *орто*-хлорфенола (сплошная линия) и его водородного комплекса с молекулой метанола с применением модели PCM (штриховая линия).

с высшей занятой молекулярной орбитали (ЗМО)  $\pi_3$  на вакантные молекулярные орбитали (ВМО)  $\pi_4^*$  и  $\pi_5^*$  [18,19]. Полученные в настоящей работе характеристики этих полос поглощения в растворе метанола и газовой фазе, а также расчетные данные электронных переходов  $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$  и  $\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$  приведены в табл. 1. В *мета*- и *орто*-хлорфеноле вторая полоса поглощения в газовой фазе, соответствующая преимущественно переходу  $\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$ , является частично перекрытой более интенсивной коротковолновой  $\pi\pi^*$ -полосой (рис. 2, *a*–3, *a*). Кроме этого, эта полоса соответствует нескольким электронным переходам [18,19]. Оба эти фактора не позволяют точно определить в газофазном спектре поглощения максимум перехода  $\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$  для *мета*- и *орто*-хлорфенола. Поэтому максимум этого перехода для *мета*- и *орто*-изомеров опреде-

лен приблизительно по точке перегиба кривой поглощения.

Как видно на рис. 1, *a*, две первые полосы поглощения *пара*-хлорфенола, соответствующие переходам  $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$  и  $\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$ , испытывают батохромный сдвиг в растворе метанола по сравнению с газовой фазой на 0.03 и 0.16 eV соответственно (табл. 2). Учет только общих эффектов растворителя метанола для одиночной молекулы *пара*-хлорфенола на основе модели PCM должен приводить к гипсохромному сдвигу первой полосы на 0.03 eV и батохромному сдвигу второй полосы на 0.02 eV (табл. 2), что не соответствует действительности. Также, согласно данным расчета, образование водородного комплекса молекулы *пара*-хлорфенола с молекулой метанола (без учета общих эффектов растворителя) должно приводить к батохромному сдвигу первой полосы на 0.06 eV и второй полосы на 0.03 eV (табл. 2), что не

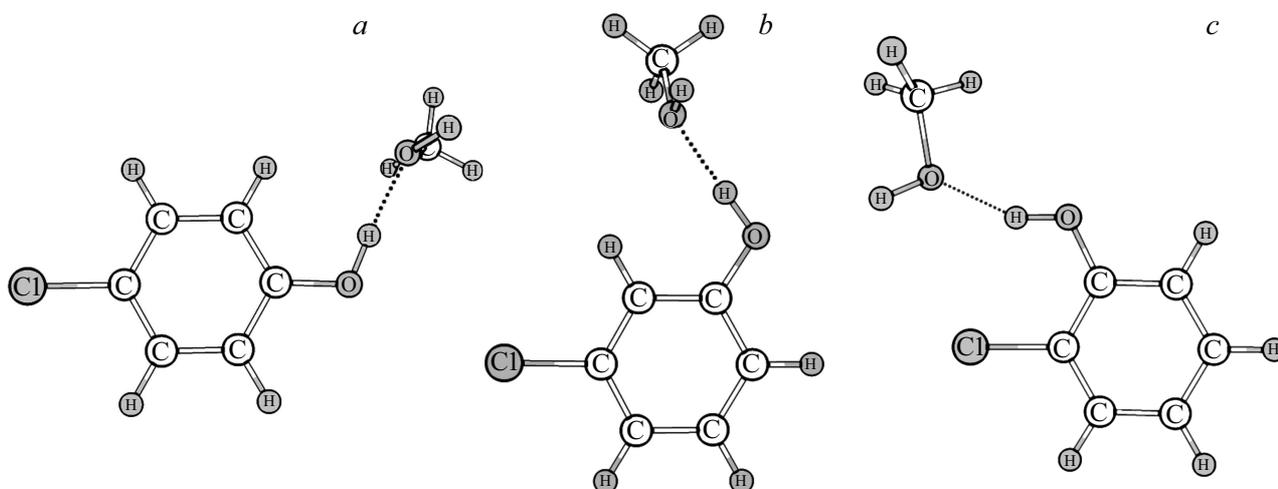
**Таблица 1.** Данные о первых двух  $\pi\pi^*$ -переходах в изомерах хлорфенола, полученные из спектров поглощения в газовой фазе и растворе метанола и из расчета TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) с применением модели PCM;  $S$  — номера возбужденных синглетных состояний; ЗМО-ВМО — тип МО;  $E^{\text{calc}}$  и  $E^{\text{exp}}$  — расчетные и экспериментальные вертикальные энергии переходов (eV);  $f$  — сила осциллятора;  $\epsilon$  — молярный показатель поглощения ( $10^3 \text{ m}^2/\text{mol}$ );  $\mu$ ,  $\mu^{\text{ex}}$  — дипольные моменты молекулы в основном и возбужденных состояниях (Debye)

Изомер	$S$	ЗМО-ВМО	Молекула		Комплекс + PCM				Газовая фаза	Метанол	
			$E^{\text{calc}}$	$f$	$E^{\text{calc}}$	$f$	$\mu$	$\mu^{\text{ex}}$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{exp}}$	$\epsilon$
<i>пара</i> -	$S_1$	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	4.79	0.0334	4.75	0.0461	6.66	6.75	4.41	4.38	0.18
	$S_3$	$\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$	5.58	0.1292	5.48	0.1889			6.89	5.62	5.46
<i>мета</i> -	$S_1$	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	4.96	0.0366	4.89	0.0540	4.55	5.44	4.56	4.48	0.22
	$S_3$	$\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$	5.68	0.0264	5.60	0.0486			5.96	~ 5.75	5.64
<i>орто</i> -	$S_1$	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	4.98	0.0443	4.91	0.0650	2.38	4.17	4.56	4.49	0.31
	$S_4$	$\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$	5.73	0.0132	5.65	0.0284			4.56	~ 5.83	5.71

**Таблица 2.** Сдвиги  $\pi\pi^*$ -полос поглощения в спектрах изомеров хлорфенола в растворе метанола по сравнению с газовой фазой ( $\Delta E^{\text{exp}}$ ) и расчетные сдвиги электронных переходов  $\pi\pi^*$ -молекулы на основании расчета TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p):  $\Delta E^{\text{pcm}}$  — с применением модели PCM,  $\Delta E^{\text{com}}$  — при образовании водородного комплекса с молекулой метанола,  $\Delta E^{\text{com+pcm}}$  — при образовании водородного комплекса с молекулой метанола и применением модели PCM (eV);  $S$  — номера возбужденных синглетных состояний; ЗМО-ВМО — тип МО

Изомер	$S$	ЗМО-ВМО	$\Delta E^{\text{exp}}$	$\Delta E^{\text{pcm}}$	$\Delta E^{\text{com}}$	$\Delta E^{\text{com+pcm}}$
<i>пара</i> -	$S_1$	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	-0.03	+0.03	-0.06	-0.04
	$S_3$	$\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$	-0.16	-0.02	-0.03	-0.10
<i>мета</i> -	$S_1$	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	-0.08	+0.01	-0.07	-0.07
	$S_3$	$\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$	~ (-0.11)*	-0.02	-0.01	-0.08
<i>орто</i> -	$S_1$	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	-0.07	-0.07	-0.08	-0.07
	$S_4$	$\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$	~ (-0.12)*	-0.08	-0.07	-0.08

\* Энергии максимумов полос поглощения в газовой фазе определены неточно (см. текст статьи).



**Рис. 4.** Оптимизированные геометрические структуры водородных комплексов изомеров хлорфенола с молекулой метанола, рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(d, p) с использованием модели PCM: *a* — *пара*-хлорфенола, *b* — *мета*-хлорфенола, *c* — *орто*-хлорфенола.

отражает экспериментальные данные. И только совместный учет обоих эффектов полярного растворителя: специфического и общего, т. е. применение модели РСМ к водородному комплексу *пара*-хлорфенола с молекулой метанола, дает батохромные сдвиги полос, наиболее близкие к экспериментальным: 0.04 eV для первой полосы и 0.10 eV для второй полосы.

Аналогичная картина наблюдается и для *мета*-хлорфенола — энергия первых двух  $\pi\pi^*$ -полос поглощения в метаноле по сравнению с газовой фазой уменьшается на 0.08 и 0.11 eV соответственно (рис. 2, а, табл. 2). Расчет общего влияния растворителя метанола на одиночную молекулу *мета*-хлорфенола на основе модели РСМ также не воспроизводит экспериментальные сдвиги полос поглощения, показывая гипсохромный сдвиг первого перехода  $\pi\pi^*$  на 0.01 eV и батохромный сдвиг второго перехода  $\pi\pi^*$  на 0.02 eV (табл. 2). Рассмотрение водородного комплекса молекулы *мета*-хлорфенола с молекулой метанола без общих эффектов растворителя, согласно расчетным данным, воспроизводит батохромный сдвиг первой полосы (0.07 eV), но не отражает смещение второй полосы (0.01 eV). Только совместный учет как общих, так специфического эффектов, наиболее близко (0.07 и 0.08 eV) воспроизводит экспериментальные батохромные сдвиги полос (табл. 2, рис. 2).

Что касается *орто*-хлорфенола, то все три рассматриваемые в настоящей работе подходы показали одинаковые результаты, а именно батохромный сдвиг обоих переходов на 0.07–0.08 eV, что соответствует сдвигу первой полосы и несколько заниженному значению для сдвига второй полосы (табл. 2).

Как видно из табл. 1, дипольные моменты молекул изомеров хлорфенола в возбужденных состояниях, соответствующих переходам  $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$  и  $\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$ , больше, чем в основном. При этом дипольный момент состояния, соответствующего переходу  $\pi_3 \rightarrow \pi_5^*$ , больше, чем дипольный момент первого возбужденного состояния, что качественно соответствует наблюдаемому экспериментально сдвигу  $\pi\pi^*$ -полос, при котором сдвиг второй полосы больше, чем первой.

## Выводы

Получены спектры оптического поглощения *пара*-хлорфенола, *мета*-хлорфенола и *орто*-хлорфенола в газовой фазе и растворе метанола. На основе расчетов электронных спектров методом TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) с применением модели РСМ показано, что батохромные сдвиги первой и второй  $\pi\pi^*$ -полос поглощения в растворе метанола по сравнению с газовой фазой обусловлены образованием водородной связи между молекулой хлорфенола и молекулой метанола и воздействием на образовавшийся водородный комплекс среды растворителя. При этом ближайшая сольватная оболочка молекул изомеров хлорфенола в растворе метанола удовлетворительно описывается

одной молекулой метанола, образующей водородную связь с атомом кислорода гидроксильной группы.

Установлено, что отдельное рассмотрение общего влияния раствора на молекулы *пара*-хлорфенола и *мета*-хлорфенола метанола на основе модели РСМ не воспроизводит экспериментальные сдвиги полос поглощения. Точно также и отдельное рассмотрение специального эффекта — образования водородного комплекса молекулы изомера хлорфенола с молекулой метанола не отражает эксперимент. И только совместное применение модели РСМ к водородному комплексу дает расчетные сдвиги переходов, наиболее близкие к экспериментальным.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования „Спектр“ ИФМК УФИЦ РАН. Авторы также благодарят Центр коллективного пользования „Химия“ УФИХ УФИЦ РАН за предоставленную возможность использования суперкомпьютера для проведения квантово-химических расчетов.

## Список литературы

- [1] Cramer C.J., Truhlar D.G. // Chem. Rev. 1999. V. 99. N 8. P. 2161. doi 10.1021/cr960149m
- [2] Tomasi J., Persico M. // Chem. Rev. 1994. V. 94. N 7. P. 2027. doi 10.1021/cr00031a013
- [3] Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
- [4] Vetta M., Menger M.F.S.J., Nogueira J.J., Gonzalez L. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. N 11. P. 2975. doi 10.1021/acs.jpcc.7b12560
- [5] Gustavsson T., Banyasz A., Lazzarotto E., Markovitsi D., Scalmani G., Frisch M.J., Barone V., Improta R. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. N 2. P. 607. doi 10.1021/ja056181s
- [6] Scalmani G., Frisch M.J., Mennucci B., Tomasi J., Cammi R., Barone V. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 094107. doi 10.1063/1.217325
- [7] Sancho M.I., Almandoz M.C., Blanco S.E., Castro E.A. // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12. P. 8895. doi 10.3390/ijms12128895
- [8] Improta R., Barone V. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. N 44. P. 14320. doi 10.1021/ja0460561
- [9] Martínez-Fernández L., Pepino A.J., Segarra-Martí J., Banyasz A., Garavelli M., Improta R. // J. Chem. Theory Comput. 2016. V. 12. P. 4430. doi 10.1021/acs.jctc.6b00518
- [10] Billes F., Mohammed-Ziegler I., Mikosch H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 7760. doi 10.1039/c0cp01297a
- [11] Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim WILEY-VCH, 2011. 718 p.
- [12] Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектр. 2011. Т. 110. № 6. С. 956; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2011. V. 110. N 6. P. 903. doi 10.1134/S0030400X11060166
- [13] Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектр. 2012. Т. 113. № 4. С. 454; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2012. V. 113. N 4. P. 411. doi 10.1134/S0030400X12080206

- [14] Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 2. С. 286; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. N 2. P. 274. doi 10.1134/S0030400X16010203
- [15] Exner O. Dipole Moments in Organic Chemistry. Stuttgart Thieme, 1975. 122 p.
- [16] Prabhumirashi L.S., Satpute R.S. // Spectrochim. Acta A. 1984. V. 40. N 10. P. 953. doi 10.1016/0584-8539(84)80154-3
- [17] Bustos-Ramírez K., Barrera-Díaz C.E., De Icaza-Herrera M., Martínez-Hernández A.L. // J. Environ. Health Sci. Engin. 2015. V. 13. 13:33. doi 10.1186/s40201-015-0184-0
- [18] Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Туимедов Г.М., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектр. 2008. Т. 105. № 3. С. 357; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Tuimedov G.M., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2008. V. 105. N 3. P. 327. doi 10.1134/S0030400X08090014
- [19] Tseplin E.E., Tseplina S.N., Tuimedov G.M., Khvostenko O.G. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2009. V. 171. N 1-3. P. 37. doi 10.1016/j.elspec.2009.01.003
- [20] Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard W.A., Skiff W.M. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. N 25. P. 10024. doi 10.1021/ja00051a040
- [21] Aguilar M.A., Valle F.J.O., Tomasi J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 7375. doi 10.1063/1.464728
- [22] Improta R., Barone V., Scalmani G., Frisch M.J. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 054103. doi 10.1063/1.2222364
- [23] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J., J. A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [24] Zhurko G.A., Zhurko D.A. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.chemcraftprog.com>