

УДК 541.64:544.18:544.43

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ ПОЛИУРЕТАНОВ, МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ И ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ

© 2023 г. М. В. Забалов^{а,*}, М. А. Левина^а, В. Г. Крашенинников^а, Р. П. Тигер^а

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: zabalov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Изучено влияние индуктивного эффекта заместителей и протонодонорной ОН-группы в замещенных циклокарбонатах с разной длиной алкильной цепи на активационные барьеры реакции их аминолитиза, лежащей в основе процесса уретанообразования без участия изоцианатов. Учет молекул растворителя позволил дать количественную интерпретацию закономерностей процесса. Для ряда мономеров исследована кинетика модельной реакции аминолитиза в растворе ДМСО.

DOI: 10.31857/S2308113923700511, EDN: QORWFU

ВВЕДЕНИЕ

Процесс производства полиуретанов из гидроксилсодержащих олигомеров и изоцианатов в экологическом отношении далеко небезупречен. Это связано с высокой токсичностью как самих изоцианатов, так и их производства, которое осуществляется путем фосгенирования первичных аминов [1]. По этой причине в последнее время весьма актуальны исследования по разработке альтернативных способов бесфосгенного синтеза изоцианатов, а также производство самих полиуретанов без использования изоцианатов [2–20]. Наиболее перспективным путем синтеза новых уретанов является реакция первичных аминов с циклокарбонатами.

Олигомеры с концевыми циклокарбонатными группами обычно получают из эпоксидных или гидроксилсодержащих предшественников. Для зеленой химии полиуретанов важно также, что подобные олигомеры можно получать из возобновляемого растительного сырья [14, 18–20].

Для практического использования данной реакции необходимо установить факторы, влияющие на реакционную способность циклокарбонатных групп в мономере в зависимости от их строения. Нами ранее было установлено, что на реакционную способность, с одной стороны, влияет индуктивный эффект заместителя при циклокарбонатной группе (заместители, обладающие отрицательным индуктивным эффектом, ускоряют реакцию) [21]. С другой стороны, наличие в молекуле или в среде протекания реакции протонодонорных групп приводит к еще большему снижению энергии активации и ускорению процесса. Доноры протонов могут или сольватировать реакционный центр, компенсируя избыточную электронную плотность на гетероатомах реакционного центра, или встраиваться в цикл переноса протона от амина к алкоксигруппе; последнее особенно эффективно для ускорения реакции [22–29].

Настоящая работа посвящена сравнительному изучению реакционной способности циклокарбонатных групп в соединениях, моделирующих новые олигомеры для синтеза полиуретанов. Пу-

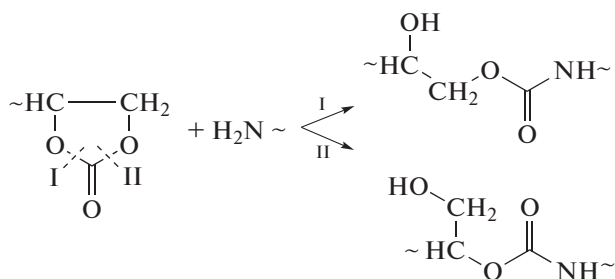


Схема 1

тем квантово-химических расчетов исследовано влияние как индуктивного эффекта типичных заместителей, так и протонодонорной ОН-группы в циклокарбонатах с различной длиной алкильной цепи в гидроксильном заместителе в модельных реакциях с метиламином. Для ряда мономеров исследованы кинетические закономерности соответствующих реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и методика эксперимента

В работе использовали этиленкарбонат, содержащий 99.9% основного вещества (**1**), 4-(2-этилгексилосиметил)циклокарбонат (**2**) [21], 4-(гидроксиметил)-1,3-диоксолан-2-он, 90% (**3**) (“ACROS”), 4-этил-1,3-диоксолан-2-он, 98% (**4**) (“ACROS”).

Циклокарбонаты 1–4 не подвергали дополнительной очистке, как и *n*-бутиламин, и растворитель ДМСО (оба “Sigma-Aldrich”).

Кинетические измерения проводили в ДМСО методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе “FTIR Tensor 27” (“Bruker”, Германия) по изменению во времени оптических плотностей на частотах валентных колебаний карбонильных групп исходных циклокарбонатов (1794–1803 см⁻¹). Методика эксперимента подробно описана в нашей работе [23] на примере аминолиза соединения **1**. Измерения осуществляли при температуре 55 ± 0.1 °С в термостатируемых кюветах из CaF₂ постоянной толщины 0.1 или 0.4 мм. При концентрации циклокарбонатных групп (1.5–5.0) × 10⁻² моль/л в избытке амина в интервале 0.2–0.7 моль/л реакция протекала по псевдопервому порядку до превращения 95–100%. В этих условиях наблюдаемая константа скорости первого порядка не зависела от исходного содержания циклокарбоната в растворе. Реакции с участием соединений 2–4 были заметно медленней, чем реакция с участием этиленкарбоната **1**.

Методика квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты выполняли в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием неэмпирически обобщенного градиентного приближения и функционала PBE [30, 31] в базисе TZ2P и программы PRIRODA [32, 33]. Оптимизацию геометрии с целью поиска минимума энергии проводили для интермедиатов (I), предреакционных комплексов (RC) и комплексов продуктов (PC), для переходных состояний (TS) выполняли поиск седловых точек. Характер найденных стационарных точек (минимум или седловая точка на поверхности потенциальной энергии определяли вычислением собственных значений матрицы вторых производных энергии по координатам ядер. Соответствие пе-

реходных состояний исследуемому превращению проверяли расчетом координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC). Поскольку различия в энергиях конформеров могут превышать энергии активации отдельных стадий, необходимо проводить расчет активационных барьеров реакций для структур с минимальной энергией [28, 34]. Чтобы найти структуры с минимальной энергией, для всех рассчитанных в работе переходных состояний и устойчивых соединений проводили конформационный анализ. Приводимые в статье значения свободной энергии Гиббса (в ккал/моль) представляют собой сумму электронной энергии, тепловых поправок (298 К) и дисперсионных поправок (PBE-D4) [35–37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аминолиз циклокарбонатов протекает по двум параллельным каналам с участием одной и двух молекул амина [38, 39]. При этом для каждого из каналов возможна реакция как по концертному, так и по стадийному механизмам. В переходных состояниях концертного механизма (TS3, TS4 на схеме 2) присоединение амина, раскрытие цикла и перенос протона осуществляется за один акт. Если реакция идет по стадийному механизму, сначала к карбонильной группе циклокарбоната присоединяется молекула амина с переносом протона на карбонильный атом О (TS1, TS5) и образованием аминспирта, затем происходит раскрытие карбонатного цикла (TS2, TS7). При участии в реакции двух молекул амина необходима еще дополнительная стадия перегруппировки шестичленного цикла в интермедиате I2 для образования интермедиата I3 с расположением водородных связей, необходимым для дальнейшего протекания реакции [38, 39].

Механизм еще более усложняется при учете молекул растворителя, таких как метанол [23, 25, 28] и ДМСО [26], а также при участии в реакции молекул катализатора, таких как уксусная кислота [22] и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децен-5 [24, 26, 40]. Возрастает стабильность интермедиатов и выделяются дополнительные стадии, например стадия переноса протона. Концертный механизм становится по сути стадийным, из-за стабилизации системы оказывается устойчивым интермедиат присоединения молекулы амина к карбонильной группе. Раскрытие цикла в таком случае протекает уже как вторая или третья стадия, если еще выделяется отдельная стадия переноса протона. Образование тех или иных переходных состояний и интермедиатов зависит от факторов стабилизации структур и может быть разным даже для реакции одного соединения в зависимости от выгодности конформаций соответствующих структур.

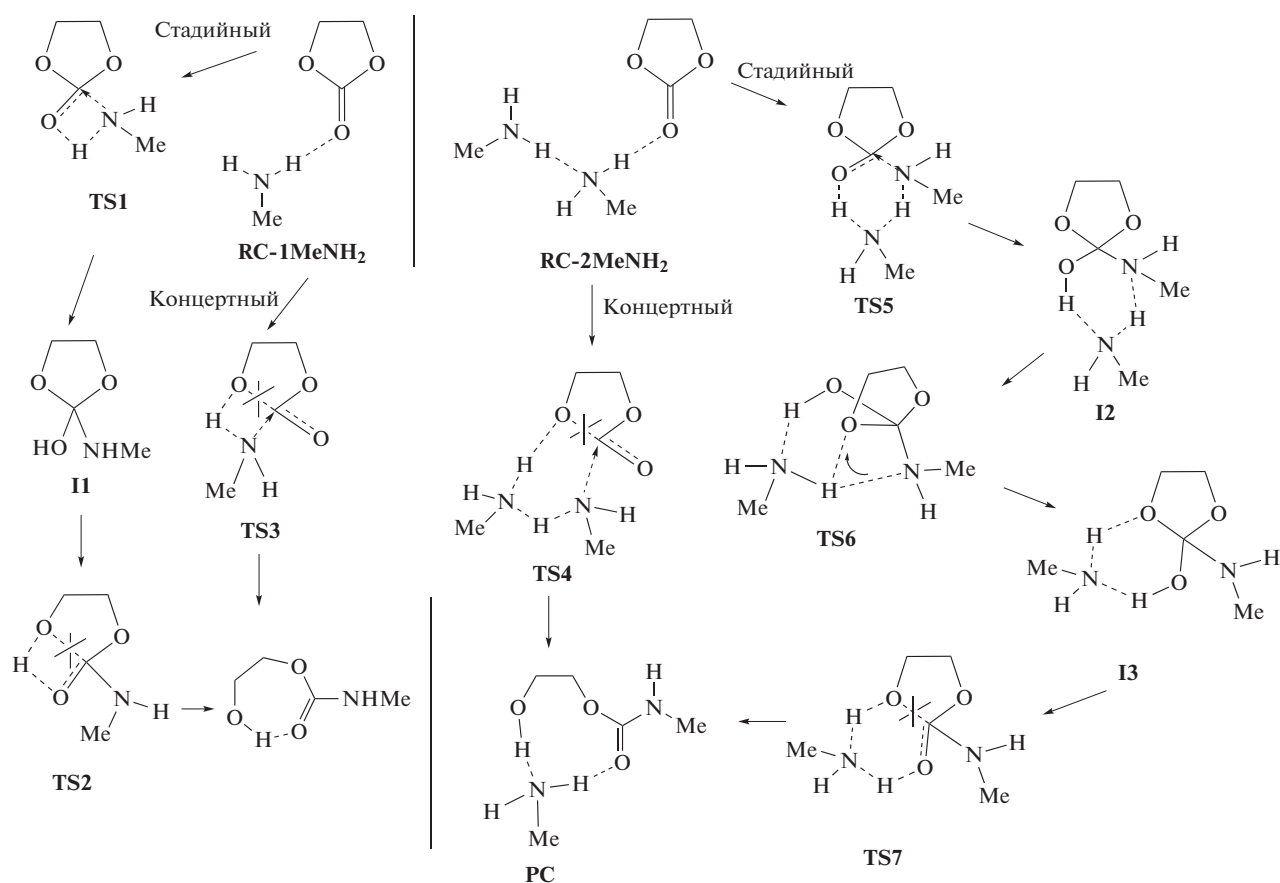


Схема 2

Для сравнительных целей часто не требуется исследовать весь механизм для каждого соединения. Ситуация с активационными барьерами такова, что реакция в основном должна протекать по механизму с участием двух молекул амина [38, 39]. Это подтверждается как ранее полученными [21–27, 41], так и представленными далее кинетическими и расчетными данными.

Зависимости наблюдаемой константы скорости $k_{\text{набл}}$ псевдопервого порядка реакций циклокарбонатов 1–4 с *n*-бутиламином от концентрации амина $[\text{BuNH}_2]$, представленные на рис. 1, описываются уравнением

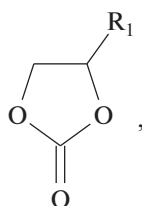
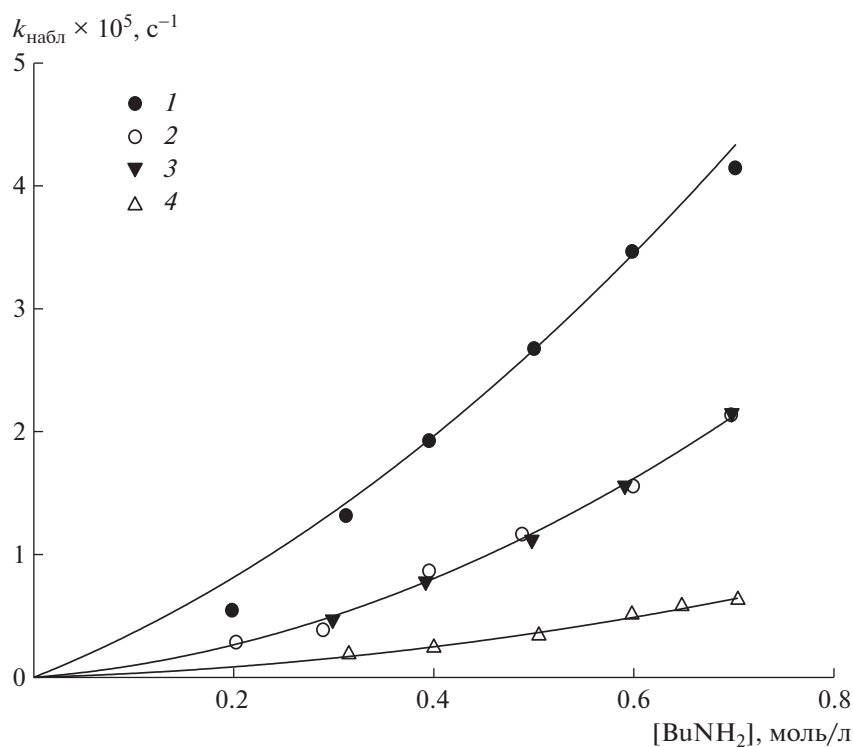
$$k_{\text{набл}} = k_1 [\text{BuNH}_2] + k_2 [\text{BuNH}_2]^2$$

со среднеквадратичным отклонением $R^2 = 0.99$. Коэффициенты k_1 и k_2 представляют собой эффективные константы скорости реакции второго порядка с участием одной и двух молекул (или димера) амина соответственно. Их значения в ДМСО при 55°C для изученных циклокарбонатов $k_1 \times 10^5$ составляют 2.8 (1), 0.61 (2), 0.44 (3), 0.24 л/моль с (4) и $k_2 \times 10^5 = 4.6$ (1), 3.5 (2), 3.7 (3), 0.97 л²/моль² с (4) соответственно.

Константа скорости реакции с участием двух молекул амина всегда значительно выше, чем ре-

акции с одной молекулой, даже при низких концентрациях амина. Согласно полученным данным, скорости реакций циклокарбонатов с гидроксиметильным и 2-этилгексилосиметильным заместителями примерно одинаковы, что означает отсутствие каталитического содействия ОН-группы в процессе при наличии короткой алкильной цепочки.

Для изучения влияния заместителей на активационные барьеры реакции в настоящей работе мы ограничились рассмотрением только concerted пути реакции аминолитиза с участием двух молекул амина. Профили поверхностей свободной энергии для реакций аминолитиза ряда характерных представителей замещенных циклокарбонатов, включающих как заместители с индуктивным эффектом, так и протонодонорные заместители, приведены на рис. 2. Реакция этиленкарбоната с гидроксипропильным заместителем представлена отдельно на рис. 3, поскольку в отличие от соединений с другими заместителями протекает через три стадии (присоединение амина – TS8, перенос протона – TS9, раскрытие циклокарбонатного цикла – TS10). Встраивание гидроксильной группы в цикл переноса протона приводит к стабилизации промежуточных интер-



где $R_1 = \text{H}$ (1), 2-этилгексил-оксиметил (2), CH_2OH (3) и Et (4).

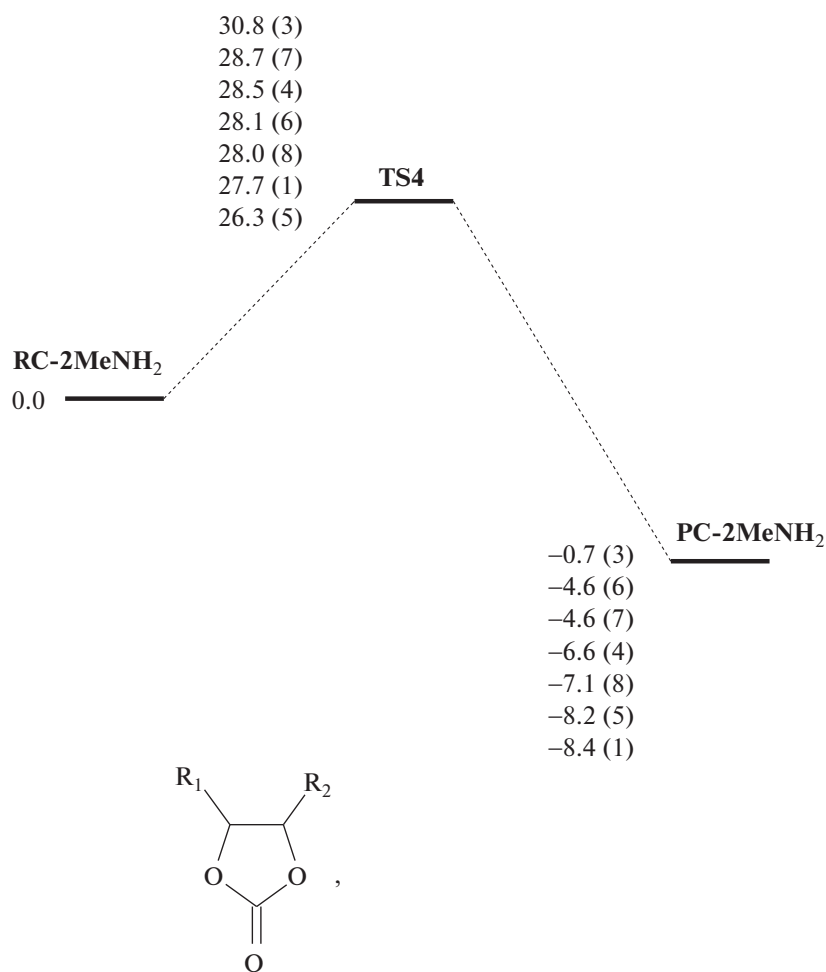
Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости $k_{\text{набл}}$ реакции циклокарбонатсодержащих соединений 1–4 с н-бутиламином в ДМСО от концентрации амина. $T = 55^\circ\text{C}$.

медиаторов и общему снижению активационных барьеров реакции.

Из полученных данных следует, что наиболее эффективное участие гидроксильной группы в катализе процесса переноса протона от амина к алкоксигруппе возможно только при длине алкильной цепи в три атома углерода, так как в данном случае образуется ненапряженный 8-членный цикл переноса протона, стабилизирующий структуры TS8-TS10 (рис. 3). В системе с гидроксипропиловым заместителем (6 на рис. 2) образуется напряженный 8-членный цикл переноса протона, который не дает выигрыша в энергии (структура TS4(6a) приведена на рис. 4, $\Delta G = 28.6$ ккал/моль). Энергия такой структуры практически равна энергии структуры переходного состояния с участием двух молекул амина в процессе переноса протона со слабой сольватацией

гидроксильной группой алкоксильного атома O (структура TS4(6b) на рис. 4, $\Delta G = 28.1$ ккал/моль).

Для гидроксиметилзамещенного циклокарбоната (3) содействие гидроксильной группы протеканию реакции возможно только путем слабой сольватации карбонильного атома O за счет образования водородной связи (TS4(3) на рис. 4). Встраивание гидроксильной группы в цикл переноса протона невозможно. Согласно расчету, процесс аминолита 3 оказался самый невыгодный, так как имеет наибольший энергетический барьер (рис. 2). Одна из основных причин такого высокого энергетического барьера может быть очень слабая внутримолекулярная сольватация гидроксигруппы из-за малой длины алкильной цепи заместителя. Гидроксильная группа в соединении 3 не может образовать выгодную внутримолекулярную водородную связь с одним из гетероатомов, и энергия системы растет по сравне-



где R₁ = R₂ = H (1); R₁ = CH₂OH, R₂ = H (3); R₁ = Et, R₂ = H (4);
 R₁ = CH₂OMe, R₂ = H (5); R₁ = (CH₂)₂OH, R₂ = H (6); R₁ = R₂ = Me (7);
 R₁ = Me, R₂ = H (8).

Рис. 2. Профили поверхностей свободной энергии реакций аминолиза ряда замещенных циклокарбонатов.

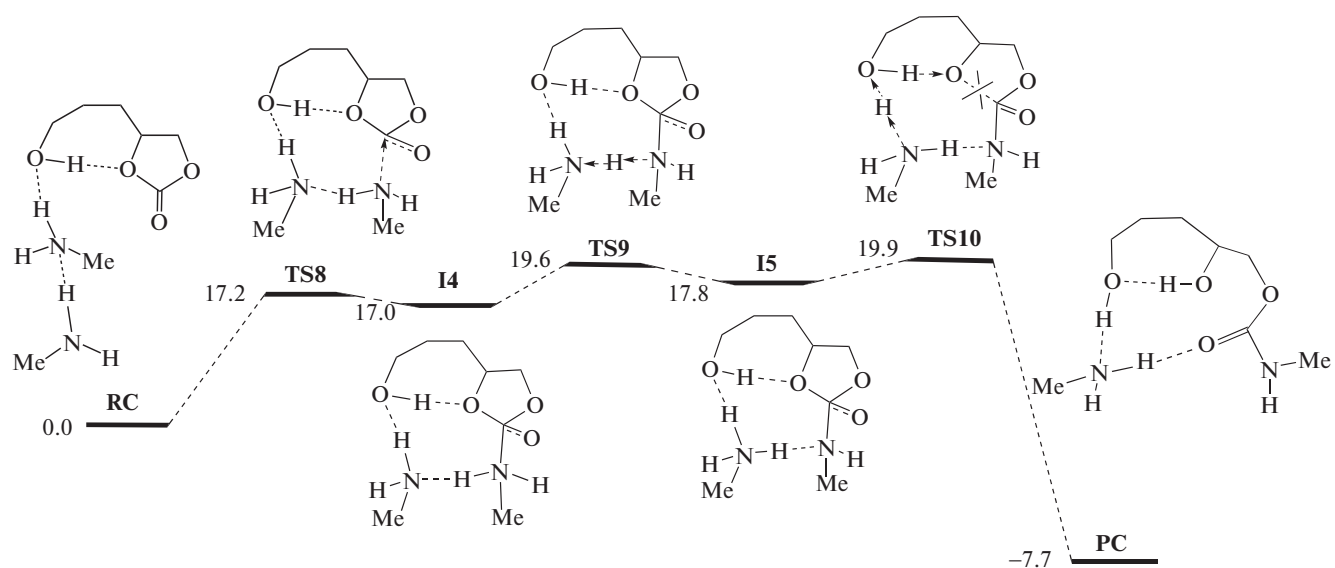


Рис. 3. Профиль поверхности свободной энергии реакции аминолиза 4-(3-гидроксипропил)-1,3-диоксолан-2-она.

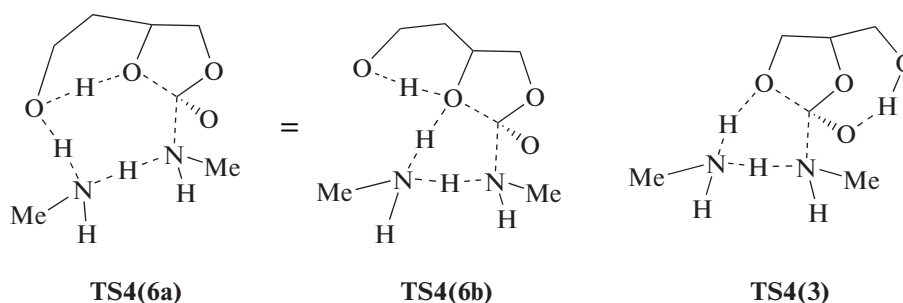


Рис. 4. Характерные структуры переходных состояний аминолита замещенных циклокарбонатов 3 и 6.

нию с RC, в котором слабо связанные молекулы амина могут расположиться выгодным образом, в том числе образуя водородные связи с гидроксигруппой (т.е. образуется межмолекулярная водородная связь).

Поскольку для циклокарбонатов с этильным, гидроксиметильным и 2-этилгексилосиметильным заместителями были изучены кинетические закономерности в ДМСО, мы провели сравнение экспериментальной и теоретической последовательностей заместителей по их влиянию на скорость и энергию активации реакции. Сравнение показывает, что соединения с гидроксиметильным (3) и алкоксиметильными (2, 5) заместителями выбиваются из теоретической зависимости, так как для соединений 2 и 5 предсказывается более высокая активность, а для соединения 3, наоборот, более низкая.

Причиной расхождения теории и эксперимента может оказаться сольватация исходных реагентов и переходных состояний в растворе. Ранее нами выявлена высокая степень зависимости скорости реакции аминолита от полярности растворителя, и особенно большой эффект наблюдался для протонодонорных растворителей, который проявлялся благодаря их способности встраиваться в структуру переходного состояния, образуя менее напряженные и соответственно более выгодные циклы переноса протона [23–26, 28].

Исследованию свойств ДМСО как растворителя посвящено множество как экспериментальных [42–47], так и теоретических работ [48–52]. Согласно этим исследованиям, протоны метильных групп ДМСО могут образовывать так называемые “смещенные в синюю область спектра” (blue-shifted) водородные связи с различными гетероатомами [53, 54]. Такие взаимодействия по отдельности очень слабые, но из-за возможности образования большого количества этих связей проявляется коллективный эффект и общее взаимодействие становится заметным.

Ранее мы исследовали влияние молекул ДМСО на активационные параметры реакции аминолита, но только в присутствии катализатора 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децена-5 и участия одной молекулы амина в процессе [26]. Было найдено относительно небольшое снижение энергии активации по сравнению с газовой фазой, 5 ккал/моль для концертного пути и всего 1 ккал/моль для стадийного пути реакции. При этом барьеры реакций по концертному и стадийному путям стали практически одинаковы. Установлено, что молекулы ДМСО могут образовывать хоть и слабые, но эффективные (за счет коллективного эффекта и формирования шести или восьмичленных циклов) водородные связи между протонами двух разных метильных групп и гетероатомом, например с атомом O карбонильной группы циклокарбоната. Благодаря этому происходит экранирование электронной плотности, возникающей на атомах кислорода циклокарбоната при присоединении амина к карбонильной группе и, таким образом, молекулы растворителя стабилизируют структуры переходных состояний и интермедиатов и снижают их энергии. Дополнительно атом кислорода ДМСО может координироваться с кислыми протонами реагирующих молекул, внося вклад в стабилизацию структур [26].

Наиболее выгодные структуры переходных состояний возникали при образовании двумя молекулами ДМСО цепочки, связывающей между собой не участвующий в реакции протон аминогруппы и один или два атома O циклокарбоната. Именно такие структуры в первую очередь рассматривались в настоящей работе, но для полноты картины был проведен конформационный анализ, при котором две или три молекулы ДМСО “пристраивались” к структуре переходного состояния в различных положениях с последующей оптимизацией геометрии для нахождения оптимального взаимодействия молекул растворителя с субстратом. В предыдущем исследовании [26] было установлено, что двух молекул ДМСО достаточно для полноценного моделиро-

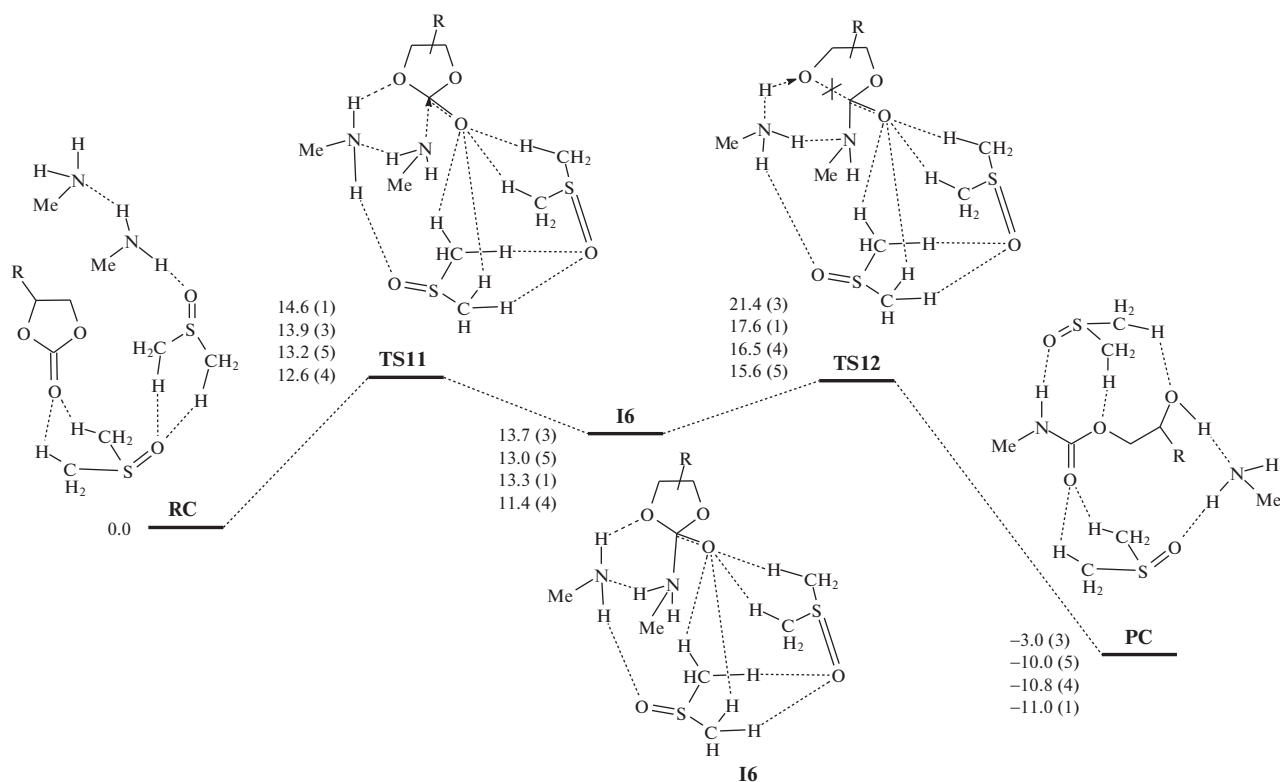


Рис. 5. Профили поверхностей свободной энергии реакций аминолиза ряда замещенных циклокарбонатов с участием двух молекул ДМСО.

вания подобной реакции, в нашем случае без катализатора, также оказалось достаточно включить в модель только две молекулы ДМСО.

Механизм реакции усложняется при учете растворителя. Из-за стабилизации системы в целом молекулами ДМСО становятся устойчивые дополнительные интермедиаты, и концертный путь разбивается на две отдельных стадии: присоединение молекулы амина к карбонильной группе циклокарбоната (TS11) и раскрытие цикла в циклокарбонате (TS12, рис. 5). Стадия переноса протона в отдельную стадию не выделяется.

Стадия раскрытия цикла лимитирует весь процесс. Несмотря на заметное снижение барьеров превращения по сравнению с газофазным приближением на 9.4–12 ккал/моль, расчетная последовательность активности мономеров в зависимости от заместителя осталась той же.

Наиболее выгодная структура окружения переходного состояния молекулами ДМСО отличается от той, которая была найдена при катализе 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]деценем-5 [26], где цепочка из молекул ДМСО замыкалась на протон аминогруппы, присоединяющейся к карбонилу. Кроме того, в рассматриваемой реакции с двумя молекулами амина возможно образование сразу

четырёх водородных связей от двух молекул ДМСО с карбонильным атомом О. Однако это различие не столь принципиально, и реакция, катализируемая 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]деценем-5, все равно протекает со значительно меньшими барьерами.

Учет растворителя в квантово-химических расчетах позволяет количественно оценить различия в реакционной способности замещенных циклокарбонатов. Энергетические барьеры при учете растворителя снижаются на 9.4–12 ккал/моль для реакций циклокарбонатов с разными заместителями, однако расположение заместителей в ряду их влияния на активационные барьеры не изменилось. Различия в расчетных и экспериментальных последовательностях заместителей по их эффекту на скорость и барьер лимитирующей стадии можно объяснить протеканием дополнительных процессов, которые к настоящему моменту еще не обнаружены ни экспериментально, ни теоретически. Наибольший вклад в снижение энергетических барьеров дает наличие протонодонорного заместителя в циклокарбонате, индуктивный эффект очень мал и практически не оказывает влияния на активационные барьеры. Для эффективного участия протонодонорного заместителя в качестве внутримолекулярного соката-

лизатора процесса аминолита необходимо, чтобы длина цепи от циклокарбоната до донорной группы была не менее трех углеродных атомов.

Работа выполнена в рамках госзадания Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук № FFZE-2022-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saunders J.H., Frisch K.C.* Polyurethanes – Chemistry and Technology. New York; London: Interscience Publ., 1962. V. 16. Part I.
2. *Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 5–6. P. 142.
3. *Guan J., Song Y., Lin Y., Yin X., Zuo M., Zhao Y., Tao X., Zheng Q.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 11. P. 6517.
4. *Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R.* // PU Magazine. 2013. V. 10. № 4. P. 1.
5. *Nohra B., Candy L., Blanco J.-F., Guerin C., Raoul Y., Mouloungui Z.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 10. P. 3771.
6. *Blattmann H., Fleischer M., Bahr M., Mulhaupt R.* // Macromol. Rapid Comm. 2014. V. 35. № 14. P. 1238.
7. *Rokicki G., Parzuchowski P.G., Mazurek M.* // Polym. Adv. Technol. 2015. V. 26. № 7. P. 707.
8. *Maisonneuve L., Lamazelle O., Rix E., Grau E., Cramail H.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 12407.
9. *Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillol S.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 535.
10. *Błazek K., Datta J.* // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2019. V. 49. № 3. P. 173.
11. *Carre C., Ecochard Y., Caillol S., Averous L.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 15. P. 3410.
12. *Ecochard Y., Caillol S.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 137. 109915.
13. *Lambeth R.H.* // Polym. Int. 2020. V. 70. P. 696.
14. *Tiger R.P., Zabalov M.V., Levina M.A.* // Polymer Science C. 2021. V. 63. № 2. P. 113.
15. *Gomez-Lopez A., Elizalde F., Calvo I., Sardon H.* // Chem. Comm. 2021. V. 57. № 92. P. 12254.
16. *Brzeska J., Piotrowska-Kirschling A.A.* // Processes. 2021. V. 9. P. 1929.
17. *Bizet B., Grau E., Asua J.M., Cramail H.* // Macromol. Chem. Phys. 2022. V. 223. № 13. 2100437.
18. *Kaur R., Singh P., Tanwar S., Varshney G., Yadav S.* // Macromolecules. 2022. V. 2. № 3. P. 284.
19. *Figovsky O.L., Bol'shakov O.I., Vikhareva I.N.* Nonisocyanate Polyurethanes: Green Solutions. Chelyabinsk: SUSU Publ., 2023.
20. *Catalá J., Guerra I., García-Vargas J.M., Ramos M.J., García M.T., Rodríguez J.F.* // Polymers. 2023. V. 15. № 6. P. 1589.
21. *Levina M.A., Zabalov M.V., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 563.
22. *Zabalov M.V., Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2014. V. 63. № 8. P. 1740.
23. *Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Zabalov M.V., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 2. P. 139.
24. *Levina M.A., Zabalov M.V., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 497.
25. *Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 5. P. 721.
26. *Zabalov M.V., Levina M.A., Krasheninnikov V.G., Tiger R.P.* // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2020. V. 129. № 1. P. 65.
27. *Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 5. P. 457.
28. *Zabalov M.V., Tiger R.P.* // Theor. Chem. Acc. 2017. V. 136. P. 95.
29. *Quienne B., Poli R., Pinaud J., Caillol S.* // Green Chem. 2021. V. 23. № 4. P. 1678.
30. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
31. *Ernzerhof M., Scuseria G.E.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5029.
32. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–3. P. 151.
33. *Laikov D.N., Ustynyuk Y.A.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 54. № 3. P. 820.
34. *Zabalov M.V., Tiger R.P.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2016. V. 65. № 3. P. 631.
35. *Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. № 3. 034112.
36. *Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Neugebauer H., Spicher S., Bannwarth C., Grimme S.* // J. Chem Phys. 2019. V. 150. № 15. 154122.
37. *Caldeweyher E., Mewes J.-M., Ehlert S., Grimme S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 16. P. 8499.
38. *Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A.* // Dokl. Chem. 2011. V. 441. Pt 2. P. 355.
39. *Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2012. V. 61. P. 518.
40. *Alves M., Mereau R., Grignard B., Detrembleur C., Jerome C., Tassaing T.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 31. P. 18993.
41. *Levina M.A., Zabalov M.V., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Krasheninnikov V.L., Tiger R.P., Miloslavskii D.G., Pridatchenko M.L.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 5. P. 540.
42. *Mizuno K., Imafuji S., Ochi T., Ohta T., Maeda S.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 47. P. 11001.
43. *Li Q., Wu G., Yu Z.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 5. P. 1438.

44. *Li Q., An X., Gong B., Cheng J.* // Spectrochim. Acta A. 2008. V. 69. № 1. P. 211.
45. *Li Q., An X., Gong B., Cheng J.* // Vib. Spectrosc. 2008. V. 46. № 1. P. 28.
46. *Zhang L., Wang Y., Xu Z., Li H.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 17. P. 5978.
47. *Noack K., Kiefer J., Leipertz A.* // ChemPhysChem. 2010. V. 11. № 3. P. 630.
48. *Venkataramanan N.S., Suvitha A.* // J. Mol. Graph. Model. 2018. V. 81. P. 50.
49. *Mrázková E., Hobza P.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 7. P. 1032.
50. *Venkataramanan N.S.* // Int. J. Quant. Chem. 2012. V. 112. № 13. P. 2599.
51. *Venkataramanan N.S.* // J. Mol. Model. 2016. V. 22. № 7. Art. 151.
52. *Venkataramanan N.S., Suvitha A., Kawazoe Y.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 249. P. 454.
53. *Li X., Liu L., Schlegel H.B.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 32. P. 9639.
54. *Joseph J., Jemmis E.D.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 15. P. 4620.
55. *Mo Y., Wang C., Guan L., Braïda B., Hiberty P.C., Wu W.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 27. P. 8444.