

В. А. Бабкин (д.х.н., проф.)¹, Д. С. Андреев (ст. преп.)¹, А. В. Игнатов (лаб.-иссл.)¹,
Е. С. Титова (к.х.н., доц.)^{2,3}, А. И. Рахимов (д.х.н., проф.)²

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ СТАДИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АКВАКОМПЛЕКСА ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,
кафедра «Математические и естественно-научные дисциплины»
403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21; e-mail: babkin_v.a@mail.ru
² Волгоградский государственный технический университет, кафедра «Органическая химия»
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28; e-mail: organic@vstu.ru
³ Волгоградский государственный медицинский университет, кафедра «Органическая химия»
400131, Волгоград, пл. Павших Борцов, 1; e-mail: titova0512@rambler.ru

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, E. S. Titova^{2,3}, A. I. Rakhimov²

ACTIVATION ENERGY AND THERMAL EFFECT OF THE INITIATION STAGE OF CATIONIC POLYMERIZATION OF ETHYLENE, PROPYLENE AND ISOBUTYLENE IN THE PRESENCE OF ALUMINUM CHLORIDE AQUACOMPLEX

¹ Sebryakovsky Branch of Volgograd State Technical University
21, Michurina Str., Mikhailovka, 403343, Volgograd, Russia; e-mail: babkin_v.a@mail.ru
² Volgograd State Technical University
28, Prospekt Lenina Str., 400005, Volgograd, Russia; e-mail: organic@vstu.ru
³ Volgograd State Medical University
1, Ploschad Pavshikh Bortsov Str., 400131, Volgograd, Russia; e-mail: titova0512@rambler.ru

Представлены результаты систематического изучения классическими квантовохимическими методами *ab initio* и *DFT* механизма стадии инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия. Показано, что в ряду исследуемых олефинов C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 энергия активации и тепловые эффекты этих реакций уменьшаются. Все реакции носят экзотермический характер.

Ключевые слова: аквакомплекс хлорида алюминия; изобутилен; метод *ab initio*; метод *DFT*; пропилен; стадии инициирования; тепловой эффект; энергия активации; этилен.

The article presents a systematic study of the mechanism of the initiation stage of cationic polymerization of ethylene, propylene and isobutylene in the presence of an aluminum chloride aquacomplex by classical quantum chemical methods *ab initio* and *DFT*. It is shown that among the studied olefins C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , the activation energy and thermal effects of these reactions decrease. All reactions are exothermic in nature.

Key words: *ab initio* method; activation energy; aluminum chloride aquacomplex; *DFT* method; ethylene; initiation stages; isobutylene; propylene; thermal effect.

Механизму инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в химии полимеров уже давно уделяют большое внимание потому, что именно на этой стадии полимеризации в наибольшей степени возможно управлять процессом, обеспечивая получение продукта (полимера) высокого качества^{1,2}. Экспериментально показано, что олигомеризация (полимеризация), например, этилена в присутствии обычных кислот Фриделя-Крафтса может начинаться под действием частиц, отличных от простых этилиениевых ионов. Понимание существования и поведения первичных карбениевых ионов в жидкой фазе пока еще неполно³. Рассмотрение катионной полимеризации этилена будет незаконченным, если не упомянуть о работах Нэша, Холла с сотрудниками и Фишера. Как отмечает Д. Кеннеди в своей монографии², ссылаясь на работы Нэша, Холла и сотрудников, при нагревании этилена с $AlCl_3$, содержащим некоторое количество металлического алюминия, при повышенных температуре и давлении (150 ° и 50 атм) образуются вязкие масла. Они установили, что в качестве промежуточных продуктов образуются галогениды алкилалюминия, и показали в специальных экспериментах, что $AlEt_2Cl$ и этилен дают большие количества линейных α -олефинов с четным числом углеродных атомов. Торнквист⁴ отметил, что, так как в этих опытах $AlEt_2Cl$ мог содержать следы $AlEt_3$, Холл и Нэш, возможно, осуществили первую «реакцию роста» олефинов. Один пример в патенте Фишера имеет историческое значение. Этот автор смешал $AlCl_3$, $TiCl_4$ и порошкообразный алюминий в *n*-гептане и подверг эту смесь с этиленом воздействию высокого давления в стальной бомбе. После полимеризации при 150 °C и 50 атм с хорошим выходом образовался «очень светлый, почти белый порошок»⁴.

Методами катионной полимеризации нельзя получить из этилена полимер высокого молекулярного веса и линейного строения. В историческом аспекте интересно, что еще в 1936 г. Ипатьев и Гроссе обнаружили, что $AlCl_3$ высокой чистоты не вызывает полимеризации этилена при 50 атм в отсутствие следов таких протогенных веществ, как вода и хлористый водород³. Действительно, этилен настолько инертен в условиях катионной полимеризации, что может быть использован в качестве растворителя при низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии $AlCl_3$ ⁵.

Однако в более жестких условиях – с $AlCl_3$ или $BF_3/SO_3/HF$ в контакте с фосфорной кислотой при высоких температуре и давлении, или с трифторметансульфоновой кислотой при комнатной температуре – этилен может олигомеризо-

ваться и соолигомеризоваться до масел низкого молекулярного веса или бензиноподобных продуктов⁵⁻⁷.

То, что этилен не полимеризуется до продуктов высокого молекулярного веса, а только олигомеризуется до масел или бензиноподобных продуктов, объясняется трудностью протонирования или «катионирования» этилена в мягких условиях. Даже если эти процессы происходят, быстрая изомеризация и исчезновение этих ионов приводит к образованию трудно идентифицируемых продуктов. В связи с этим следует напомнить серию экспериментов Шмерлинга^{8,9}, который алкилировал этилен различными третичными и вторичными алкилгалогенидами в сочетании с кислотами Фриделя-Крафтса ($AlCl_3$, $FeCl_3$ и т.д.) в диапазоне от минус 30 до 30 °C и анализировал получаемые продукты.

Что касается пропилена, то Фонтана¹⁰ исследовал молекулярно-весовые распределения и еще раз подтвердил протекание реакций перехода гидрид-иона. Интересные результаты по исследованию молекулярно-весовых распределений были получены при фракционировании полипропилена (синтезированного полунепрерывным методом при минус 44 °C¹¹) со средней степенью полимеризации ~ 55 ($M_n - 3300$) и содержавшего около 10% вес. фракции с M_n 830000. Действительно, опыты по фракционированию показали, что всего около 30% вес. конечного продукта имеет среднечисловой молекулярный вес свыше 105. Таким образом, в первый и единственный пока раз была продемонстрирована возможность существования полипропилена, полученного методом катионной полимеризации, с молекулярным весом, близким к 106. Большое теоретическое и практическое значение имело бы исследование взаимосвязи структура–свойства для этого продукта, однако нет никаких свидетельств того, что в этих работах хоть как-то изучали структуру исследованного полипропилена. Неоднократно указав на то, что полученное молекулярновесовое распределение является широким¹⁰⁻¹², и допустив возможность изомеризации¹², авторы отметили, что не имеют никаких данных за или против наличия разветвлений в цепях¹². Хотя авторы сообщили, что температура перехода второго рода для этого продукта минус 30 °C и что при повышении концентрации в маслах он дает гели, они удивительно мало, по нашему мнению, исследовали структуру и свойства этого материала.

Изучению механизма полимеризации изобутилена посвящена монография², в которой была описана проверка в контрольных условиях (инициатор – $AlCl_3$, растворенный в CH_2Cl_2 ; раствори-

тель – *m*-пентан; минус 78 °С) влияния различных химических соединений на выход полимера и его молекулярный вес.

В работе ¹⁴ проанализированы формы кривых зависимости степени полимеризации от концентрации мономера и катализатора, являющихся немонотонными (переломы, минимумы и максимумы) и выделено четыре типа кривых: 1) СП проходит через максимум; 2) СП возрастает до некоторого максимального постоянного значения; 3) СП уменьшается до некоторого минимального постоянного значения и 4) СП проходит через минимум. По мнению автора работы ¹⁴, большая часть этих эффектов может быть артефактами, а некоторые могут быть обусловлены присутствием одной или нескольких примесей, обрывающих цепь.

В работе ¹ показано, что инициирование этилена, пропилена и изобутилена наиболее эффективно протекает в присутствии комплексных катализаторов типа $\text{H}_2\text{O}-\text{AlCl}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{AlCl}_2\text{H}_5$ и т.п. А в работе ² также показано, что эти механизмы наиболее целесообразно изучать методами квантовой химии на электронном наноуровне, так как вышеупомянутые происходят с очень высокими скоростями.

Первые такие и достаточно удачные работы были сделаны еще в 90-х годах XX века.

При этом расчет выполнялся общеизвестным полуэмпирическим квантовохимическим методом CNDO/2 в параметризации Сантри-Попла-Сегала, ошибка метода которого составляет ± 40 кДж/моль ¹.

В связи с этим, энергетические характеристики этих реакций (активационные барьеры, тепловые эффекты, энергии связей и др.) обычно получались завышенными и использовались только для качественных оценок. Тем не менее, расчеты выполненные почти через 40 лет уже современными методами типа *ab initio* с оптимизацией по всем параметрам и весьма хорошо (с достаточно высокой точностью ± 5 кДж/моль) воспроизводящие энергетические характеристики реакции в гильбертовом пространстве через расчет полной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) свидетельствует о том, что механизм инициирования изучения методом CNDO/2 и *ab initio*, например для изобутилена ¹⁵ практически полностью совпадают. В связи с этим, хотелось бы отметить, что Попл, получивший Нобелевскую премию за параметризацию этого метода, применяя это приближение для метода CNDO/2, обогнал время на четыре десятилетия. Естественно, следует признать, что активационные барьеры и тепловые эффекты, полученные не эмпирическим методом (*ab initio*) получены с гораздо с большей точностью, чем CNDO/2.

Поэтому целью настоящей работы является изучение механизма инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена (исследование изменения общей энергии (E_0) вдоль координаты реакции $R_{(\text{O13}-\text{C2})}$ и $R_{(\text{H14}-\text{Cl})}$ расчет энергий активации и тепловых эффектов ET в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия классическими методами квантовой химии – *DFT* и *ab initio* в рамках молекулярной модели в газовой фазе.

Методическая часть

Для исследования механизма инициирования катионной полимеризации C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 были выбраны методы *DFT* и *ab initio* в базисе 6-311G**, достоинства и недостатки которых достаточно хорошо описаны в ^{16, 17}. Квантовохимический расчет был выполнен аналогично ¹⁸, с использованием программ ^{19–21}, в приближении изолированной молекулы в рамках молекулярной модели в газовой фазе. Моделирование выполнялось в соответствии с правилом Марковникова: атака протоном наиболее гидрогенизированного атома углерода олефина C_α .

Результаты расчетов

Исходная модель взаимодействия AlCl_3 с H_2O и олефина (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8) показаны на примере изобутилена (рис. 1), конечная модель взаимодействия – на рис. 2, поверхности потенциальной энергии изучаемых реакций – на рис. 3–5, а изменение общей энергии молекулярной системы вдоль координаты реакции R_{C1H14} и R_{C2O13} на рис. 6. Значения энергий активации и тепловых эффектов, рассчитанные методом *ab initio* в базисе 6-311G** представлены в табл.1, а полученные методом *DFT* – в табл. 2.

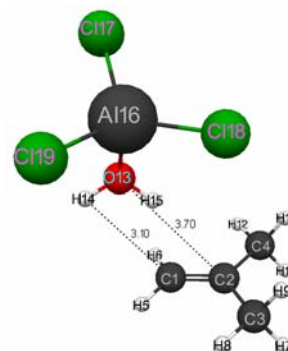


Рис. 1. Начальная структура взаимодействия аквакомплекса хлорида алюминия с C_4H_8

Анализ поведения фрагментов аквакомплекса AlCl_3 и олефинов (этилена, пропилена и изобутилена) – разрыв $\text{O}-\text{H}$ связи, превращение π -связи

σ -связи мономеров и образование новых связей $C_{\alpha}-H$ и $O-C_{\beta}$ в сформировавшихся активных центрах, изменение общей энергии (рис. 1–5) и перераспределении зарядов вдоль координат реакций показал, что механизм инициирования изучаемых мономеров представляет собой согласованный процесс. Механизмы идентичны, экзотермичны и носят барьерный характер, аналогично ^{2, 22, 23}. Причем это показано как методом *ab initio*, так и *DFT*. При этом энергия активации и тепловые эффекты изучаемых реакций в ряду C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 – уменьшаются (табл. 1, 2), что находится в полном соответствии с качественной оценкой того общеизвестного факта – изобутилен является одним из лучших олефинов, склонных к катионной полимеризации; этилен – наоборот, весьма трудно полимеризуется по электрофильному механизму, а пропилен в этом отношении занимает промежуточное положение ^{1, 2}.

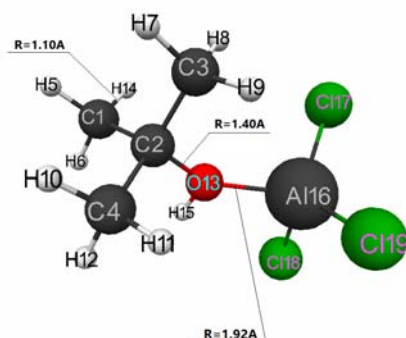


Рис. 2. Конечная структура взаимодействия аква-комплекса хлорида алюминия с C_4H_8 –активный центр (АЦ)

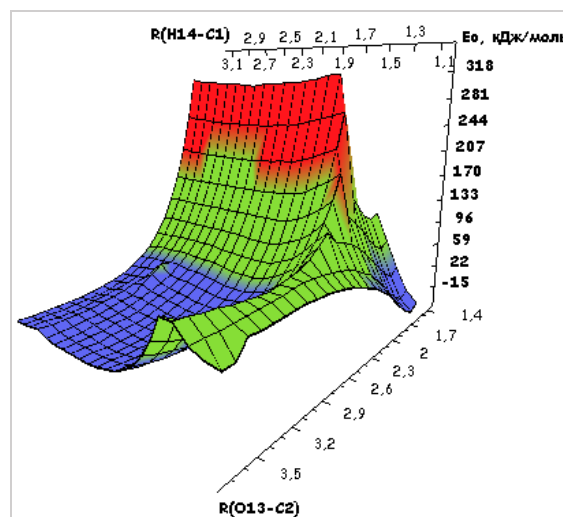


Рис. 3. Многомерный график зависимости E_0 в реакции $AlCl_3 \cdot H_2O \cdot C_4H_8$ (метод *ab initio*)

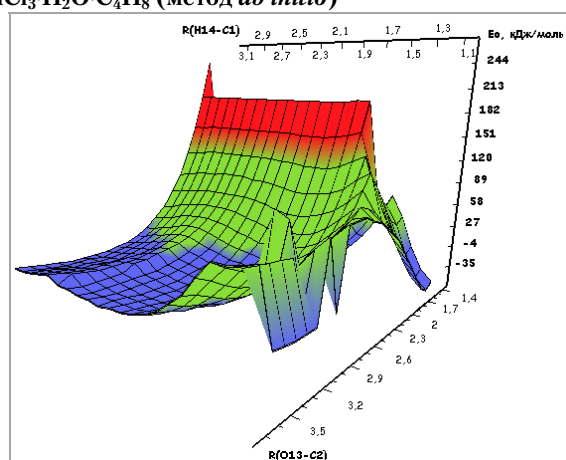


Рис. 4. График изменения общей энергии вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3 \cdot H_2O$ с изобутиленом (R_{O13-C2} и R_{H14-C1} – координаты реакции) (метод *DFT*)

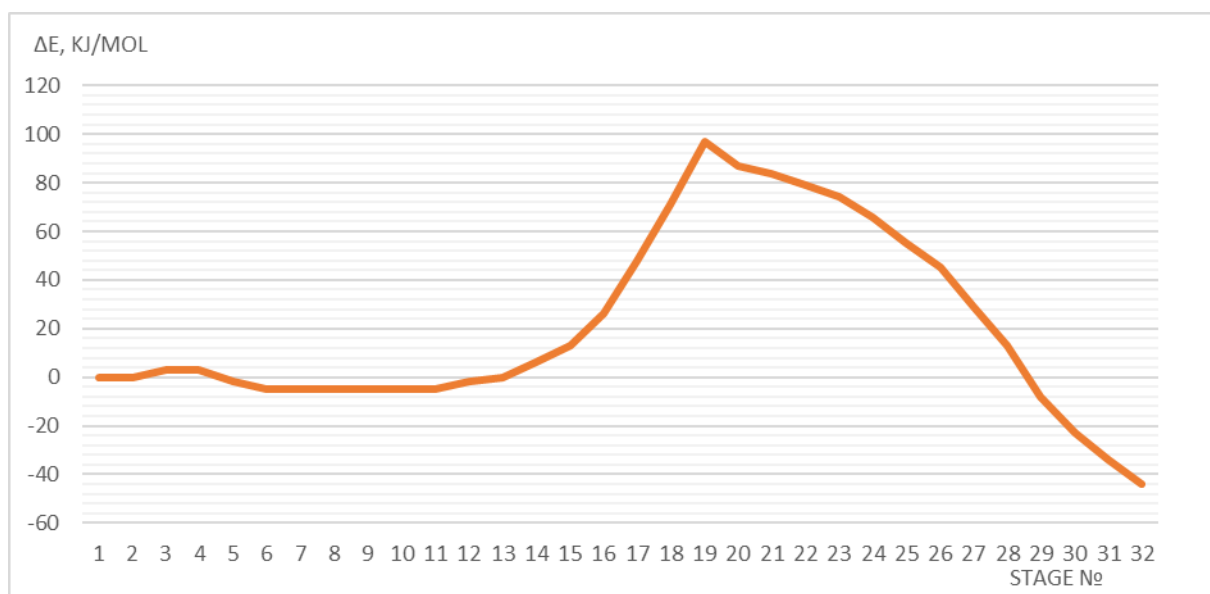


Рис. 5. Одномерный график зависимости E_0 в реакции $AlCl_3 \cdot H_2O \cdot C_4H_8$ (метод *ab initio*)

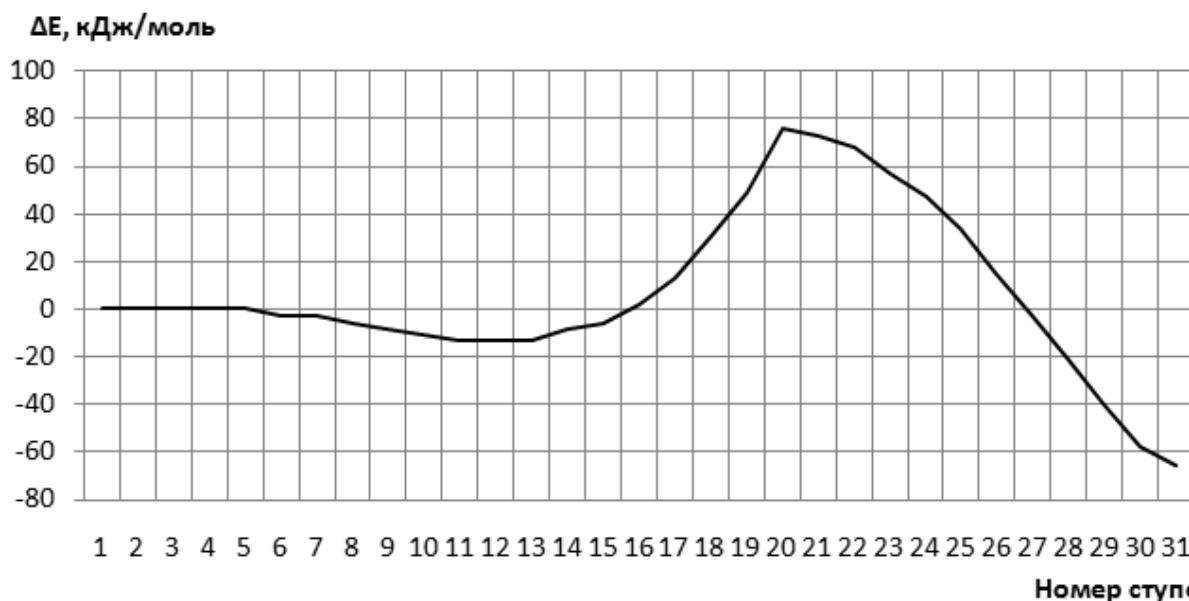


Рис. 6. Изменение общей энергии вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с изобутиленом (метод *DFT*)

Таблица 1
Энергия активации (E_A) и тепловые эффекты (E_T) реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия (метод *ab initio*)

№п/п	Модель	E_A , кДж/моль	E_T , кДж/моль
1	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	165	53
2	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$	126	48
3	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$	97 ¹⁵	44 ¹⁵

Таблица 2
Энергия активации и тепловые эффекты реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия (метод *DFT*)

№п/п	Модель	E_A , кДж/моль	E_T , кДж/моль
1	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	124	65
2	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$	116	57
3	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$	89	53

Таким образом, при изучении квантовохимическими методами *ab initio* и *DFT* механизма и оценке энергетики реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия показано, что изученные реакции экзотермичны и носят барьерный характер.

Установлено, что в ряду олефинов C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 энергии активации и тепловые эффекты уменьшаются.

Литература

1. Бабкин В.А., Минский К.С., Заиков Г.Е. Квантово-химические аспекты катионной полимеризации олефинов. – Уфа: Гилем, 1996. – 182 с.
2. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. – М.: Мир, 1978. – 431 с.
3. Ipatieff V.N., Grosse A.V., Pines H., Komarewsky V.I. Alkylation of paraffins with olefins in the presence of aluminum chloride // Journal of the American Chemical Society. – 1936. – V.58. – Pp.913-915.
4. Tornquist E.A.M. Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers. – New York: Interscience, 1968. – V.1. – Ch.2. – 582 p.

References

1. Babkin V.A., Minsker K.S., Zaikov G.E. *Kvantovo-khimicheskiye aspekty kationnoy polimerizatsii* [Quantum-chemical aspects of cationic polymerization of olefins]. Ufa, Gilem Publ., 1996, 182 p.
2. Kennedy J. [Cationic polymerization of olefins]. Moscow, Mir Publ., 1978, 431 p.
3. Ipatieff V.N., Grosse A.V., Pines H., Komarewsky V.I. [Alkylation of paraffins with olefins in the presence of aluminum chloride]. *Journal of the American Chemical Society*, 1936, vol.58, pp.913-915.
4. Tornquist E.A.M. [Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers]. New York, Interscience Publ., 1968, vol.1, ch.2, 582 p.

5. Kennedy J.P., Thomas R.M. Polymerization of isobutene in homogeneous systems // *Journal of Polymer Science*.– 1960.– V.46, №147.– Pp.233-243.
6. Ipatieff V.N., Schaad R.E., Shanley W.B. Science of Petroleum. V. V, P. II. Oxford: University Press, 1953.– Pp.14-23.
7. Gramstad T., Haszeldie R.N. Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part VII. Alkyl trifluoromethanesulphonates as alkylating agents, trifluoromethanesulphonic anhydride as a promoter for esterification, and some reactions of trifluoromethanesulphonic acid // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*.– 1957.– P.4069.
8. Schmerling L. The Condensation of Saturated Halides with Unsaturated Compounds. I. The Condensation of Alkyl Halides with Ethylene // *Journal of the American Chemical Society*.– 1947.– V.67, №7.– Pp.1152-1154.
9. Schmerling L., Meisinger E.E. Condensation of Saturated Halides with Unsaturated Compounds. VII. Condensation of Neopentyl Chloride with Ethylene // *Journal of the American Chemical Society*.– 1949.– V.71, №2.– Pp.753-754.
10. Fontana C.M. Hydride Transfer and the Molecular weight Distribution of Polypropylene// *The Journal of Physical Chemistry*.– 1959.– V 63, №7.– Pp.1167-1174.
11. Fontana C. M., Herold R. J., Kinney E. J., Miller R. C. High Molecular Weight Polymers from Propylene and 1-Butene // *Industrial & Engineering Chemistry*.– 1952.– V.44, №12.– Pp.2955-2962.
12. Fontana C.M. Cationic Polymerization and Related Complexes.– Cambridge: Iffeffer and Sons, 1953.– Ch.II.– P.121.
13. Kennedy J. P., Squires R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. I. Theory of Allylic Termination and Kinetic Considerations // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*.– 1967.– V.1:5.– Pp.805-829.
14. Plesch P.H. Developments in the theory of cationic polymerisation. Part IV. A general theory explaining discontinuous variations of the degree of polymerisation with the concentration of the reagents // *Journal of the Chemical Society*.–1964.– Pp.104-114.
15. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. Quantum Chemical Study of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Isobutylene with Chloride-Aluminum Aqua Complex // *Oxidation Communications*.– 2019.– V.42, №4.– Pp.437-443.
16. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия.– М.: Юрайт, 2016.– 555 с.
17. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела.– М.: Бином, 2010.– 422 с.
18. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Fomichev V.T., Artsis M.I., Zaikov G.E. Quantum Chemical Calculation of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Propylene with Chloride-Aluminium Aquacomplex // *Oxidation Communications*.– 2020.– V.43, №1.– Pp.24-30.
19. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular
5. Kennedy J.P., Thomas R.M. [Polymerization of isobutene in homogeneous systems]. *Journal of Polymer Science*, 1960, vol.46, no.147, pp.233-243.
6. Ipatieff V.N., Schaad R.E., Shanley W.B. [Science of Petroleum. Vol. V, P. II]. Oxford, University Press, 1953, pp.14-23.
7. Gramstad T., Haszeldie R.N. [Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part VII. Alkyl trifluoromethanesulphonates as alkylating agents, trifluoromethanesulphonic anhydride as a promoter for esterification, and some reactions of trifluoromethanesulphonic acid]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1957, p.4069.
8. Schmerling L. [The Condensation of Saturated Halides with Unsaturated Compounds. I. The Condensation of Alkyl Halides with Ethylene]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, vol.67, no.7, pp.1152-1154.
9. Schmerling L., Meisinger E.E. [Condensation of Saturated Halides with Unsaturated Compounds. VII. Condensation of Neopentyl Chloride with Ethylene]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, vol.71, no.2, pp.753-754.
10. Fontana C.M. [Hydride Transfer and the Molecular weight Distribution of Polypropylene]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, vol.63, no.7, pp.1167-1174.
11. Fontana C. M., Herold R. J., Kinney E. J., Miller R. C. [High Molecular Weight Polymers from Propylene and 1-Butene]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952, vol.44, №12, pp.2955-2962.
12. Fontana C.M. [Cationic Polymerization and Related Complexes]. Cambridge, Iffeffer and Sons, 1953, ch.II, p.121.
13. Kennedy J. P., Squires R. G. [Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. I. Theory of Allylic Termination and Kinetic Considerations]. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, 1967, vol.1:5, pp.805-829.
14. Plesch P.H. [Developments in the theory of cationic polymerisation. Part IV. A general theory explaining discontinuous variations of the degree of polymerisation with the concentration of the reagents]. *Journal of the Chemical Society*, 1964, pp.104-114.
15. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. [Quantum Chemical Study of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Isobutylene with Chloride-Aluminum Aqua Complex]. *Oxidation Communications*, 2019, vol.42, no.4, pp.437-443.
16. Ermakov A.I. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya* [Quantum mechanics and quantum chemistry]. Moscow, Yurayt Publ., 2016, 555 p.
17. Tsirel'son V.G. *Kvantovaya khimiya. Molekuly, molekulyarnyye sistemy i tverdye tela* [Quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids]. Moscow, Binom Publ., 2010, 422 p.
18. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Fomichev V.T., Artsis M.I., Zaikov G.E. [Quantum Chemical Calculation of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Propylene with Chloride-Aluminium Aquacomplex]. *Oxidation Communications*, 2020, vol.43, no.1, pp. 24-30.
19. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N.,

- Electronic Structure System. // J.Comput.Chem.– 1993.– V.14.– Pp.1347-1363.
20. Granovsky A.A. Firefly version 8 // [http: classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
 21. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics.– 1998.– №16.– Pp.133-138.
 22. Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакowa Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. О комплексообразовании хлоралюминийорганических соединений и воды // Доклады АН СССР.– 1977.– Т.233, №4.– С.602-605.
 23. Разуваев Г.А., Сангалов Ю.А., Ясман Ю.Б., Минскер К.С. О каталитической активности комплексно связанного хлорида водорода при полимеризации α -олефинов // Доклады АН СССР.– 1978.– Т.239, №2.– С.338-341.
 - Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. [General Atomic and Molecular Electronic Structure System]. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol.14, pp.1347-1363.
 20. Granovsky A.A. Firefly version 8 // [http: classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
 21. Bode B.M., Gordon M.S. [MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS]. *Journal of Molecular Graphics*, 1998, no.16, pp.133-138.
 22. Petrova V.D., Rzhetskaya N.N., Shcherbakova N.V., Sangalov Yu.A., Minsker K.S. *O kompleksobrazovanii khloral'yuminiyorganicheskikh soyedineniy i vody* [On the complexation of organochlorine compounds and water]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1977, vol.233, no.4, pp.602-605.
 23. Razuvaev G.A., Sangalov Yu.A., Yasman Yu.B., Minsker K.S. *O kataliticheskoy aktivnosti kompleksno-svyazannogo khlorida vodoroda pri polimerizatsii α -olefinov* [On the catalytic activity of complex-bound hydrogen chloride in the polymerization of α -olefins]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1978, vol.239, no.2, pp.338-341.