

УДК 544.144.22:544.182.32:544.182.36

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
МОНОЯДЕРНОГО АЦЕТАТНО-БИПИРИДИНОВОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II)****М.А. Кременная, М.А. Солдатов, А.П. Будник, Т.А. Ластовина, А.В. Солдатов**

*Международный исследовательский центр "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*  
E-mail: kremennayamariya@gmail.com

*Статья поступила 20 ноября 2015 г.*

Синтезирован ацетатно-бипиридиновый комплекс меди(II). Для свежеприготовленного образца проведен комплекс экспериментальных и теоретических спектроскопических исследований. Проведен теоретический анализ локальной атомной и электронной структуры на основе теории функционала плотности, получены модели структуры комплекса для различных растворителей. ИК и XANES спектры измерены экспериментально, а также промоделированы в рамках теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента для получения информации о химической связи и локальном атомном окружении меди. Методом порошковой рентгеновской дифракции получен спектр исследуемого комплекса меди(II). Измеренные ЭПР спектры ацетатно-бипиридинового комплекса при комнатной температуре для твердого образца и в виде раствора в ДМФА подтверждают формирование моноядерного комплекса с плоско-квадратной геометрией.

DOI: 10.15372/JSC20160707

**Ключевые слова:** ацетатно-бипиридиновый комплекс меди(II), прекурсор наночастиц оксида меди, ИК спектры, XANES, ЭПР, теория функционала плотности, локальная атомная и электронная структура.

**ВВЕДЕНИЕ**

Координационные соединения солей переходных металлов с бидентатными хелатными лигандами являются важными комплексами для структурных исследований в координационной химии с широким кругом областей возможного применения: от катализа [ 1, 2 ] до биоорганической химии [ 3 ]. Карбоксилатные комплексы являются одними из наиболее изученных. Так, в работах [ 4, 5 ] были исследованы два карбоксилатных металлических комплекса: биядерный, типа "гребного колеса" ("paddle wheel") и треугольный ("basic triangular") трехядерный. В. Уе и др. [ 6 ] сообщают о структурных исследованиях моно-, би- и трехядерных комплексах, образованных в результате реакции между ацетатами двухвалентных металлов с 2,2'-бипиридином (bpy) в метаноле, с целью выяснения геометрии ионов металлов, присутствующих в металлоферментах. Одноядерные комплексы образовывались при добавлении перхлорат-иона в реакционный раствор. Основываясь на литературных данных по синтезу трехядерных ацетатных комплексов Fe(II) и Mn(II), В.К. Коо предпринял попытку получить аналогичный комплекс меди(II), однако в конечном итоге был получен одноядерный комплекс [ 7 ]. С помощью рентгеновской дифракции на монокристалле им была определена геометрия комплекса

[Cu(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(bpy)], установлено, что он имеет плоскую квадратную геометрию (где bpy — 2,2'-бипиридин, Me — метильная группа) и принадлежит к триклинной кристаллической сингонии.

Металлические комплексы с карбоксилатными и азотсодержащими лигандами снова стали предметом повышенного интереса из-за своих биохимических свойств [8]. В частности, комплексы, содержащие медь(II), показывают высокую антибактериальную, противогрибковую и противораковую активность [9] и даже были предложены в качестве перспективной альтернативы препарата цисплатин [10]. Кроме того, воздействие комплексов металлов считается более эффективным, чем свободных лигандов [11]. Окисление или термическое разложение различных медных комплексов может служить перспективным методом для получения наночастиц меди и оксидов меди [12]. Также они интересны для использования в создании ячеек магнитной памяти, в фотоэлектрических [13] и биологических системах [14]. В случае жидкофазного синтеза бипиридин может работать как поверхностно-активное вещество, которое помогает контролировать форму, размер и чистоту полученных частиц [15].

Исходя из данных соображений, мы повторили синтез соединения [Cu(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(bpy)] и провели комплекс экспериментальных и теоретических исследований. Чтобы заполнить пробелы в знаниях о данном комплексе, мы использовали спектроскопию рентгеновского поглощения и спектроскопию электронного парамагнитного резонанса для получения более подробной информации о медном центре в молекуле. ИК спектроскопия показывает наличие органических лигандов в комплексе, профиль которых трудно найти в литературе, также они наблюдаются в дифракционном спектре, полученном методом порошковой рентгеновской дифракции, о котором будет сообщено ниже.

В настоящее время теория функционала электронной плотности (DFT — density functional theory) является наиболее распространенным квантово-химическим методом для изучения комплексов 3d-металлов с ароматическими органическими лигандами [16–22]. Для проведения процедуры геометрической оптимизации молекулярной структуры исследуемых комплексов использовались обменно-корреляционные потенциалы BP [23] и B3LYP [24, 25].

Применение гибридного обменно-корреляционного потенциала B3LYP является наиболее точным и эффективным методом квантово-химических расчетов для координационных соединений, в частности для биологических металлосодержащих комплексов [16–22, 26–28]. BP функционал также используется для изучения таких комплексов [17, 29–31] как хороший компромисс между желаемой точностью и вычислительными ресурсами. В данной работе выбор обменно-корреляционного функционала основан на сравнении результатов молекулярной оптимизации структуры с кристаллографическими данными. Далее для оптимизированных структур проводили расчеты теоретических спектров рентгеновского поглощения и ИК профилей. Насколько нам известно, ранее аналогичные данные для комплекса [Cu(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(bpy)] не сообщались.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

**Синтез.** Методика синтеза была взята из [7] и незначительно модифицирована. Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,81 г) растворяли в 20 мл диметилформаида (ДМФА) и перемешивали с помощью магнитной мешалки до полного растворения соли. Затем добавляли раствор 2,2'-бипиридина (0,43 г) в 10 мл ДМФА. Раствор перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. Бледно-голубой осадок отделяли седиментацией и промывали диэтиловым эфиром. Полученный порошок сушили в вакуумной печи при 60 °С. Все реактивы имели квалификацию ХЧ и не подвергались дополнительной очистке.

**Характеризация.** Профиль рентгеновской порошковой дифракции (XRPD — X-ray powder diffraction) был получен на Ultima IV порошковом дифрактометре (Rigaku) с использованием излучения CuK<sub>α</sub> (α = 1,5406 Å). Рабочие значения напряжения и силы тока 40 кВ и 40 мА соответственно. Профиль был записан с шагом сканирования 0,02° и временем экспозиции 2 с. Спектры рентгеновского поглощения в ближней к краю области XANES (X-ray Absorption Fine Structure) измеряли в режиме нахождение на лабораторном спектрометре рентгеновского

поглощения R-XAS Looper (Rigaku) с использованием сцинтилляционного детектора SC-70. Использовался кристалл-монохроматор Ge311 для того, чтобы получить лучшую статистику с приемлемым разрешением 3,2 эВ. Измерения проходили с экспозицией 90 с на точку, при эксплуатационной мощности прибора в 18 кВ и 80 мА. ИК-Фурье спектры были измерены на спектрометре Vertex 70 (Bruker) с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  с использованием алмазной приставки полного внутреннего отражения Platinum ATR. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были получены на спектрометре EMX Plus (Bruker) на частоте 9,65 ГГц и частоте модуляции 100 кГц.

**DFT расчеты** были выполнены в программном комплексе ADF2014.05 [8—10]. Адаптированная модель ацетатно-бипиридинового комплекса меди(II) была построена при помощи стандартного инструмента Structure Tool и представляет собой плоскую молекулу, состоящую из атома меди координированного одним бипиридином и двумя ацетатными лигандами (рис. 1). Уточнение структуры модели было проведено путем минимизации полной энергии системы. Оптимизацию геометрии проводили с использованием обменно-корреляционных потенциалов BP и B3LYP и базисным набором DZ (DoubleZ). Наилучшее согласие с экспериментальными данными было достигнуто при полном заряде системы 2 и суммарным спином 1. Было исследовано несколько случаев молекулярного окружения комплекса: вакуум, вода и этанол. Учет молекулярного окружения воды и этанола выполнен с использованием растворителя COSMO.

Расчет теоретических ИК спектров был проведен аналитически в программном комплексе ADF2014.05 после процедуры оптимизации геометрии. Расчеты аналитических частот выполнены с помощью возмущенных уравнений Кона—Шэма [35—37] с использованием PBE [38] обменно-корреляционного потенциала, поскольку расчет аналитических частот имеет ограничения в использовании обменно-корреляционных потенциалов. Данное ограничение связано с особенностями в получении формул производных.

Расчеты теоретических спектров XANES проведены в ускоренной версии программного комплекса FDMNES [39, 40]. Спектры рентгеновского поглощения за *K*-краем меди были рассчитаны методом конечных разностей в полном потенциале системы. Расчеты проводили для сетки радиусом  $R = 5,5\text{ \AA}$  с шагом  $0,25\text{ \AA}$ , в расчет включены 33 атома.

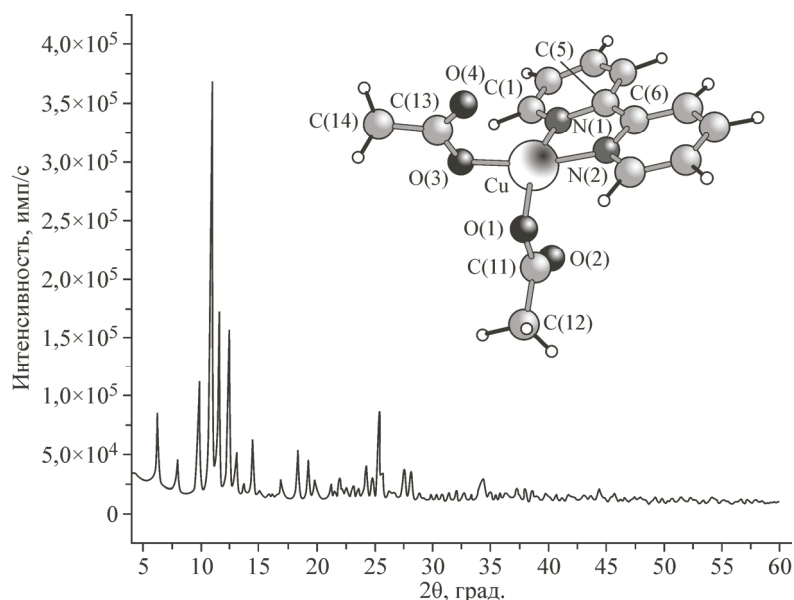


Рис. 1. Спектр рентгеновской дифракции комплекса  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})]$ . Вставка — модельная структура ацетатно-бипиридинового комплекса меди(II)

Сравнение отобранных длин связей (Å) и углов (град.) для моделей, рассчитанных с помощью обменно-корреляционных потенциалов BP и B3LYP с кристаллографическими данными (XRD), полученными в [ 7 ]

Длина связи Угол	XRD [ 7 ]	B3LYP	BP	BP	BP
				Cosmo:H <sub>2</sub> O	Cosmo:Этанол
Cu—O(1)	1,927(4)	2,030	1,966	1,906	1,925
Cu—O(3)	1,952(4)	2,032	1,967	1,909	1,930
Cu—N(1)	2,020(5)	1,973	1,945	1,922	1,953
Cu—N(2)	2,015(5)	1,975	1,942	1,924	1,953
O(1)—Cu—O(3)	90,5(2)	93,1	91,1	90,4	90,6
O(1)—Cu—N(1)	173,0(2)	165,9	167,2	175,4	176,4
O(1)—Cu—N(2)	96,3(2)	94,5	94,2	93,0	93,4
O(3)—Cu—N(1)	93,2(2)	93,6	93,6	92,8	93,6
O(3)—Cu—N(2)	172,9(2)	161,5	167,1	174,5	174,0
N(1)—Cu—N(2)	79,8(2)	82,8	83,8	84,0	83,2

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальный профиль порошковой дифракции для свежеприготовленного образца представлен на рис. 1. Данный профиль комплекса ранее не приводился в литературе, так как кристаллографическое исследование нового материала было выполнено на монокристалле.

Координационная геометрия комплекса  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})]$  показана на вставке рис. 1, она соответствует мономерной плоско-квадратной структуре с бипиридином и двумя ацетатными лигандами. Для оптимизации молекулярной структуры использовались два обменно-корреляционных потенциала BP и B3LYP. В таблице приведены отобранные значения длин связей и углов в сравнении с кристаллографическими данными из [ 7 ]. Сравнивая значения из таблицы, можно сделать вывод, что оба функционала обеспечивают хорошее согласие с данными кристаллографии. Тем не менее среднее отклонение длины связи для BP составляет 0,06 Å, а для B3LYP — 0,7 Å, среднее отклонение углов для BP составляет 4,6°, B3LYP — 4,2°. Так как обменно-корреляционный потенциал BP требует меньше вычислительных затрат, данный потенциал был использован для расчета геометрических параметров молекулы в среде с различными растворителями. Результаты также приведены в таблице. При добавлении растворителей (вода и этанол) для обеих моделей наблюдали общую тенденцию: ацетатные лиганды поворачивались относительно плоской части молекулы (плоскости меди и бипиридина) с уменьшением угла, а также уменьшались длины связей между металлическим центром и лигандами.

На рис. 2 представлены изоповерхности электронной плотности для наивысшей занятой молекулярной орбитали (HOMO — high occupied molecular orbital) и нижней незанятой молеку-

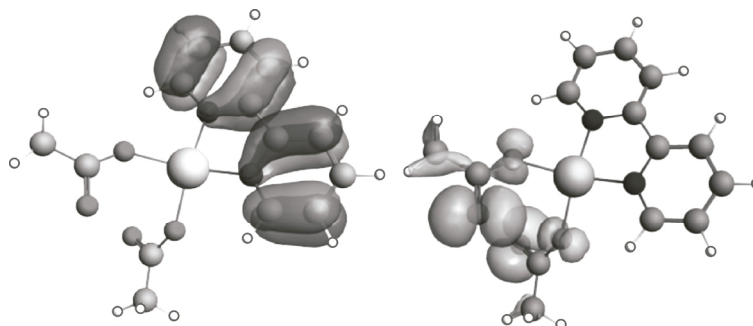


Рис. 2. Изображения изоповерхностей электронной плотности HOMO (слева) и LUMO (справа) для комплекса  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})]$

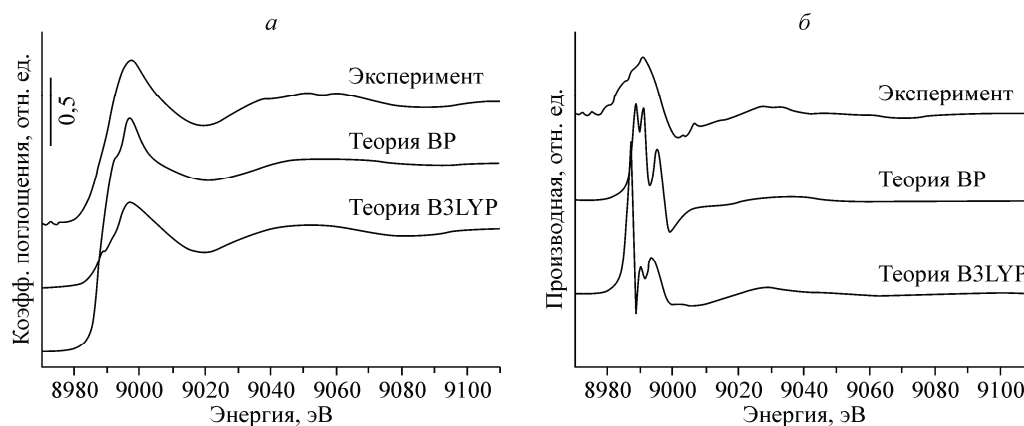


Рис. 3. Нормированный экспериментальный CuK XANES спектр синтезированного ацетатно-бипиридинового комплекса меди(II) и теоретические спектры XANES для моделей комплекса, полученных с использованием функционалов BP и V3LYP (а), первые производные XANES спектров соответственно (б)

лярной орбитали (LUMO — lowest-unoccupied molecular orbital). НОМО локализуется на 2,2'-бипиридиновом лиганде, что является довольно типичным для Cu(bpy) комплексов [41]. LUMO распространяется вокруг атомов кислорода, принадлежащих двум ацетатным лигандам и *d*-орбитали меди. Дипольный момент комплекса составляет  $96,4 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (28,9 Д), это предполагает, что комплекс является полярным и имеет склонность реагировать с другими заряженными соединениями [42].

Экспериментальный XANES спектр представлен на рис. 3, а. Его профиль имеет типичную форму и положение основного максимума — 8997 эВ для комплексов, содержащих Cu(II) [12], в то время как для комплексов, содержащих атомы Cu(I), характерно наличие предкраевой особенности на энергии 8984 эВ. Теоретические XANES спектры, рассчитанные с помощью функционалов BP и V3LYP, представлены на рис. 3, а (смещены для наглядности). Положения основного максимума для теоретических спектров хорошо совпадают с экспериментом. Для экспериментального XANES спектра, рассчитанного с использованием потенциала BP, наблюдается более узкий основной максимум с небольшим по интенсивности плечом. Признаки наличия такого же плеча прослеживаются и на экспериментальном спектре. Вклад в образование данного плеча на энергии 8992 эВ вносят *s*- и *p*-состояния меди. XANES спектр, рассчитанный с помощью потенциала V3LYP, имеет более широкий основной максимум с дополнительной предкраевой особенностью на энергии 8988 эВ, причем на экспериментальном спектре данная предкраевая особенность не наблюдается. На рис. 3, б приведены первые производные данных спектров, они позволяют более детально оценить особенности спектральных профилей. Форма кривой для экспериментального XANES спектра является наиболее сглаженной по сравнению с теоретическими, что частично обусловлено условиями проведения эксперимента. Общий вид профиля первой производной для спектра BP наиболее близок к экспериментальному, тогда как производная для V3LYP имеет более искаженный вид из-за присутствия особенности в предкраевой области.

Экспериментальный ИК спектр представлен на рис. 4, спектр представлен в так называемой области отпечатка пальца до области дальнего ИК. Несколько позиций пиков ИК спектра, которые сообщались в [7], отмечены звездочками. Полный анализ имеющихся пиков выходит за рамки данной работы, однако некоторые комментарии будут приведены. Пара сильных полос наблюдается на частоте  $1567$  и  $1420$   $\text{см}^{-1}$ , они содержат в себе валентные колебания карбоксилатных групп из ацетата с участием растяжения связей C—C, C=C и C=N в бипиридине. Рядом стоящие полосы на более высоких частотах предположительно являются растяжениями в плоскости кольца бипиридина, который испытывает гипсохромный сдвиг, причем данный сдвиг является характерным для подобных комплексов металлов. Другую отличительную пару

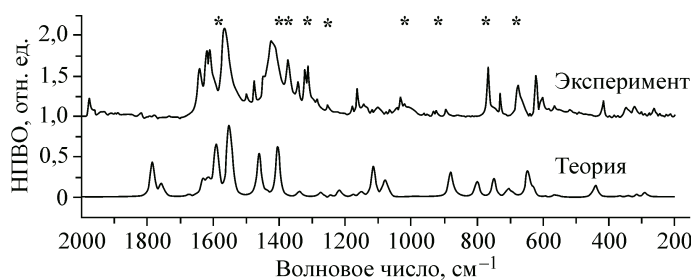


Рис. 4. Сравнение экспериментального ИК спектра для комплекса  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})]$ , измеренного в режиме НПВО, с теоретическим спектром. Данные, представленные в [7], показаны звездочками

$\text{Cu}$ —лиганд обычно расположены на частоте ниже  $500\text{ см}^{-1}$ , где группу полос средней интенсивности при  $419\text{ см}^{-1}$  можно отнести к синфазному растяжению связи  $\text{Cu—O}$ .

Модель комплекса  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})]$  состоит из 35 атомов и имеет 99 нормальных мод фундаментальных колебаний. Их частоты были рассчитаны в основном состоянии и для лучшего согласия с экспериментом уменьшены в масштабе на коэффициент 1,25. Для того чтобы скомпенсировать влияние экспериментального разрешения, наличия дефектов структуры и тепловых эффектов, проведена процедура свертки при помощи Лоренциана для рассчитанных интенсивностей на ширину  $20\text{ см}^{-1}$ . Полученный теоретический ИК спектр, представленный на рис. 4, свидетельствует о том, что основные спектроскопические особенности данного спектра находятся в хорошем согласии с экспериментальными.

На рис. 5 представлены ЭПР спектры комплекса  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})]$ , измеренные в твердом состоянии при температуре 300 и 77 К (см. рис. 5, а), а также в растворе ДМФА при 300 К (см. рис. 5, б). Получены значения двух характеристических параметров  $g$  и  $A$ . Параметр  $g$  дает информацию о геометрии комплекса, тензор  $A$  является характеристикой сверхтонкого взаимодействия ядро—электрон. Полученные значения  $g$  и  $A$  для ацетатно-бипиридинового комплекса меди(II) в растворе ДМФА (см. рис. 5, б) равны 2,138 и 69,65 Гс соответственно. Данные значения являются типичными для моноядерных комплексов меди(II) с плоско-квадратной геометрией [43, 44].

## ВЫВОДЫ

Моноядерный ацетатно-бипиридиновый комплекс меди(II) с плоско-квадратной геометрией был синтезирован для использования в качестве прекурсора наночастиц оксида меди. Проведен теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения для того, чтобы получить информацию о координации медного центра и электронной конфигурации. Набор параметров для DFT моделирования был получен на основе сравнения моделируемых ИК и XANES спектров с экспериментальными данными. Предложены модельные структуры комплекса  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})]$  в водном растворе и растворе этанола при помощи теории функционала плотности.

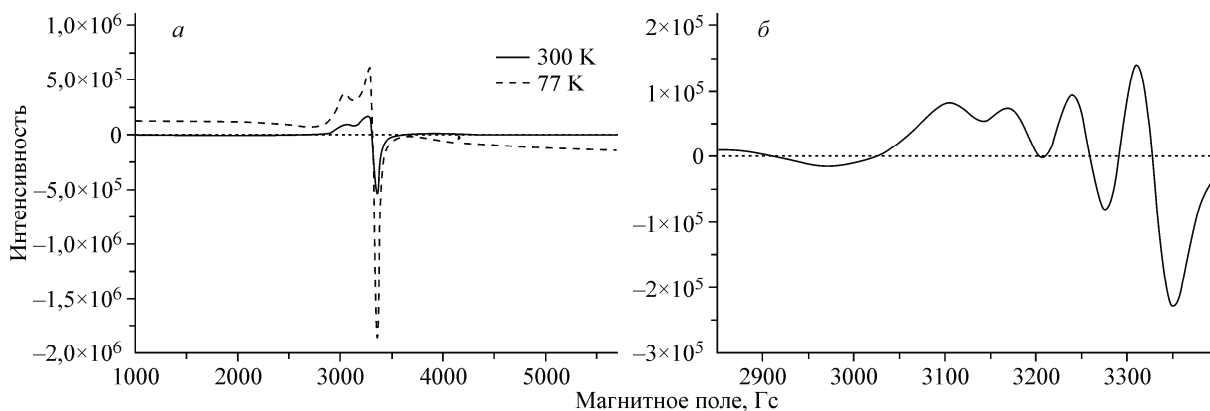


Рис. 5. ЭПР спектры комплекса  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})]$  в твердом состоянии при 300 и 77 К (а) и в растворе ДМФА при 300 К (б)

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-35-00051.

Измерение спектров рентгеновской дифракции выполнено в Центре коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" Белгородского национального исследовательского университета. Мы благодарим П.А. Князева из Института физической и органической химии (Южный федеральный университет) за ЭПР измерения и комментирование полученных результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leising R.A., Kim J., Perez M.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – **115**. – P. 9524.
2. *Felthouse T.R.* // Inorg. Chem. – 2007. – P. 73.
3. *Perlepes S.P., Paschalidou S., Huffman J.C. et al.* // Polyhedron. – 1995. – N 14. – P. 1073.
4. *Agterberg F.P.W., Kluit H.A.J.P., Driessen W.L. et al.* // Inorg. Chem. – 1997. – **36**. – P. 4321.
5. *Reynolds R.A., Yu W.O., Dunham W.R. et al.* // Inorg. Chem. – 1996. – **35**. – P. 2721.
6. *Ye B., Chen X.M., Xue F. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – **299**, N 1. – P. 1 – 8.
7. *Koo B.K.* // B. Korean. Chem. Soc. – 2011. – **22**. – P. 113.
8. *Seguel G.V., Rivas B.L., Órdenes P.* // J. Chil. Chem. Soc. – 2015. – **60**. – P. 3080.
9. *Hazra M., Dolai T., Pandey A. et al.* // Bioinorg. Chem. Appl. – 2014. – P. 1 – 13.
10. *Gomathi R., Ram A. et al.* // J. Innovat. Res. Sci. Eng. Technol. – 2013. – **2**. – P. 4852.
11. *Oladipo M.A., Abidemi O.O., Olubunmi A.D.* // J. Chem. Pharm. Res. – 2013. – **5**. – P. 69.
12. *Ebrahimipour S.Y., Sheikshoae I., Castro J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 2015. – **430**. – P. 245.
13. *Luo X., Li C., Yang D. et al.* // Mat. Chem. Phys. – 2015. – **151**. – P. 252.
14. *Devi A.B., Moirangthem D.S., Talukdar N.C. et al.* // Chinese Chem. Lett. – 2014. – N 25. – P. 1615.
15. *Saghatforoush L.A., Mehdizadeh R., Chababian F. et al.* // J. Chem. Pharm. Res. – 2011. – **3**. – P. 691.
16. *Atanasov M., Comba P., Martin B. et al.* // J. Comput. Chem. – 2006. – **27**. – P. 1263.
17. *Caramori G.F., Parreira R.L.T., Ferreira A.M.D.C.* // Int. J. Quantum. Chem. – 2012. – **112**. – P. 625.
18. *Ebrahimipour S.Y., Sheikshoae I., Mohamadi M. et al.* // Spectrochim. Acta A. – 2015. – **142**. – P. 410.
19. *Fliedel C., Rosa V., Santos C.I.M. et al.* // Dalton. T. – 2014. – **43**. – P. 13041.
20. *Kababya S., Nelson J., Calle C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – **128**. – P. 2017.
21. *Lu X., Wu C.-M.L., Wei S. et al.* // J. Phys. Chem. A. – 2010. – **114**. – P. 1178.
22. *Zhang H., Yao B., Zhao L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – **136**. – P. 6326.
23. *Perdew J.P.* // Phys. Rev. B. – 1986. – **34**. – P. 7406.
24. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**. – P. 11623.
25. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
26. *Sengul A., Agac H., Coban B. et al.* // Turk. J. Chem. – 2011. – **35**. – P. 25.
27. *Karakaş D., Sayın K.* // Ind. J. Chem. A. – 2013. – **52**. – P. 480.
28. *Kumar R., Obrai S., Mitra J. et al.* // Spectrochim. Acta. A. – 2013. – **115**. – P. 244.
29. *Matovic Z.D., Meetsma A., Miletic V.D. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – **360**. – P. 2420.
30. *Novoa N., Justaud F., Hamon P. et al.* // Polyhedron. – 2015. – **86**. – P. 81.
31. *Lomachenko K.A., Garino C., Gallo E. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – **15**. – P. 16152.
32. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* // J. Comput. Chem. – 2001. – **22**. – P. 931.
33. *Guerra C.F., Snijders J., Te Velde G. et al.* // Theor. Chem. Acc. – 1998. – **99**. – P. 391.
34. ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry. – The Netherlands: Vrije Universiteit, 2014.
35. *Bérces A., Dickson R.M., Fan L. et al.* // Comput. Phys. Commun. – 1997. – **100**. – P. 247.
36. *Jacobsen H., Bérces A., Swerhone D.P. et al.* // Comput. Phys. Commun. – 1997. – **100**. – P. 263.
37. *Wolff S.K.* // Int. J. Quantum. Chem. – 2005. – **104**. – P. 645.
38. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
39. *Bunău O., Joly Y.* // J. Phys. Condens. Mat. – 2009. – **21**. – P. 345501.
40. *Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al.* // J. Chem. Theory Comput. – 2015. – **11**. – P. 4512.
41. *Omoriegbe H.O., Obi-Egbedi N., Woods J.* // Int. J. Chem. – 2014. – **6**. – P. 71.
42. *Herrag L., Hammouti B., Elkadiri S. et al.* // Corros. Sci. – 2010. – **52**. – P. 3042.
43. *Savelieff M.G., Wilson T.D., Elias Y. et al.* // P. Natl. Acad. Sci. USA. – 2008. – **105**. – P. 7919.
44. *Kozlevcar B., Šegedin P.* // Croat. Chem. Acta. – 2008. – **81**. – P. 369.