

УДК 539.194

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
Nd(III) МЕТОДАМИ ТФП и РФЭС****В.В. Короченцев<sup>1</sup>, А.В. Еловский<sup>1</sup>, В.И. Вовна<sup>1</sup>, И.С. Осьмушко<sup>1</sup>,  
А.Г. Мирочник<sup>2</sup>, И.В. Калиновская<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

E-mail: korochentsev.vv@dvfu.ru

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Статья поступила 20 февраля 2017 г.

С доработки — 11 марта 2017 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии исследованы карбоксилатные комплексы Nd(tol)<sub>3</sub> и Nd(cor)<sub>3</sub> и их аддукты с 1,10-фенантролином (Nd(tol)<sub>3</sub>Phen и Nd(cor)<sub>3</sub>Phen<sub>2</sub>). Исследовано электронное строение и особенности природы химических связей, изучено влияние 1,10-фенантролина на электронную структуру аддукта, предложено отнесение полос валентной области РФЭС спектров всех соединений.

DOI: 10.15372/JSC20170608

**Ключевые слова:** рентгеноэлектронная спектроскопия, теория функционала плотности, карбоксилатные комплексы, аддукты, электронное строение, Nd(III).

Комплекс уникальных физико-химических свойств координационных соединений лантанидов обуславливает их широкое практическое применение [ 1 ]. Они нашли применение в качестве люминесцентных материалов [ 2 ], эмиссионных слоев в OLED устройствах [ 3, 4 ], органических светодиодах, в качестве биомаркеров, контрастных агентов [ 5 ]. Увеличение квантового выхода за счет синтеза соединений с большим числом циклов (фотоантенн) и координации двух и более ионов Ln<sup>3+</sup> позволяет широко применять данные соединения в УФ и ИК лазерах, активных светодиодах [ 6—9 ].

Координационно-насыщенные, высокоустойчивые, хорошо растворимые в органических растворителях аддукты широко используются в аналитической химии для выделения, определения и разделения элементов [ 10 ].

Фундаментальной проблемой химии и фотохимии комплексов лантаноидов островного и полимерного строения является выявление механизма влияния природы химической связи на их флуоресцентные и фотохимические свойства. Установление взаимосвязи спектрально-люминесцентных свойств комплексов с их электронной структурой и орбитальной природой химических связей позволяет планировать синтез новых соединений с необходимыми оптическими свойствами.

Квантовый выход люминесценции в видимой и ближней ИК области в значительной степени зависит от природы лигандов и может изменяться на 2—3 порядка в зависимости от эффективности переходов с лигандов на металл. Процессы переноса энергии зависят от интервала энергии между нижним триплетным состоянием лигандов и возбужденным состоянием *f*-электронов, от локализации возбуждения на функциональных группах лигандов.

Люминесценция органических комплексов редкоземельных элементов сильно зависит от окружения металла, при этом самыми сильными люминесцентными свойствами обладают  $\beta$ -дикетонатные комплексы лантаноидов, способные координировать дополнительный лиганд, существенно изменяющий люминесцентные свойства комплекса [11]. Одни из первых результатов исследования ряда  $\beta$ -дикетонатных комплексов редкоземельных элементов методами фотоэлектронной спектроскопии были опубликованы в работе [12], где изучались рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных и внутренних электронов аддуктов европия. Недавно опубликована обзорная работа по исследованию люминесценции и электронной структуре  $\beta$ -дикетонатных комплексов редкоземельных элементов, в которой сделан вывод об ионной природе химической связи металл—лиганд [13].

Координационная ненасыщенность большей части *трис*- $\beta$ -дикетонатов лантанидов определила широкое использование их аддуктов в качестве люминесцирующих материалов с такими нейтральными лигандами (L), как 1,10-фенантролин (Phen). Большинство комплексов лантаноидов люминесцируют в видимой области, но некоторые комплексы излучают в ближней инфракрасной области. К числу последних относится и неодим, пик люминесценции находится в ближней ИК области (850—1100 нм) [7]. С этим связаны определенные проблемы, так как энергия излучательного перехода возбужденных *f*-электронов Nd близка по значению с энергией колебательных состояний (C—C), из-за чего часть энергии возбужденных состояний электрона уходит на возбуждение колебательных состояний молекулы.

Результаты изучения спектрально-люминесцентных характеристик соединений Nd(III) с карбоновыми кислотами и азотсодержащими нейтральными лигандами, их геометрия исследованы в [7, 8], с аминокислотными лигандами (аминобензойные кислоты, фенантролин) в [14, 15], структура и рентгеноэлектронные спектры  $\beta$ -дикетонатов Nd<sup>3+</sup> и аддукта нитрата неодима с 1,10-фенантролином (Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Phen) исследованы в работе [16]. Также структура и механизм люминесценции смешанных лигандных комплексов Nd(III) с Phen исследовались в работах [17, 18].

Развитие современной вычислительной техники и методов квантовой химии делают возможным проведение теоретических исследований аддуктов  $\beta$ -дикетонатных комплексов лантаноидов. В результате появилась возможность интерпретации фотоэлектронных спектров на основании расчетных данных. Сочетание экспериментального метода фотоэлектронной спектроскопии и теоретических методов квантовой химии представляет собой мощный и надежный инструмент для анализа электронной структуры химических соединений.

Причиной исследования люминесценции соединений Nd(tol)<sub>3</sub>Phen и Nd(cor)<sub>3</sub>Phen<sub>2</sub> послужило отсутствие в современной литературе работ, посвященных связи люминесценции с электронным строением данных комплексов. Проведены исследования природы химической связи, распределения электронной плотности, влияния 1,10-фенантролина (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) на электронное строение аддукта; нами были исследованы соединения Nd(III) с органическими лигандами коричной (cor) и *n*-толуиловой (tol) кислот, а также их аддуктов, структуры которых представлены на рис. 1. В дальнейшем будем обозначать соединения: Nd(tol)<sub>3</sub> — (Ia), Nd(tol)<sub>3</sub>Phen — (I), Nd(cor)<sub>3</sub> — (IIa) и Nd(cor)<sub>3</sub>Phen<sub>2</sub> — (II), 1,10-фенантролин = Phen (см. рис. 1).

Для исследуемых в работе соединений I и II получены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной области и основных уровней в конденсированной фазе с излучением MgK $\alpha$ .

Для изучения особенностей аддуктообразования в работе приводятся результаты теоретических расчетов комплексов Nd(III) и свободной молекулы Phen.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Комплексы были синтезированы по методике [19, 20]. Теоретический расчет соединений был проведен с помощью программного пакета FireFly 8.1.0 [21], частично основанного на исходном коде GAMESS (US) [22]. Выполнение расчетов проводили методом теории функционала плотности (DFT), для описания взаимодействия электронов использовали гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5. Для атома Nd применяли Штутгартский базис-

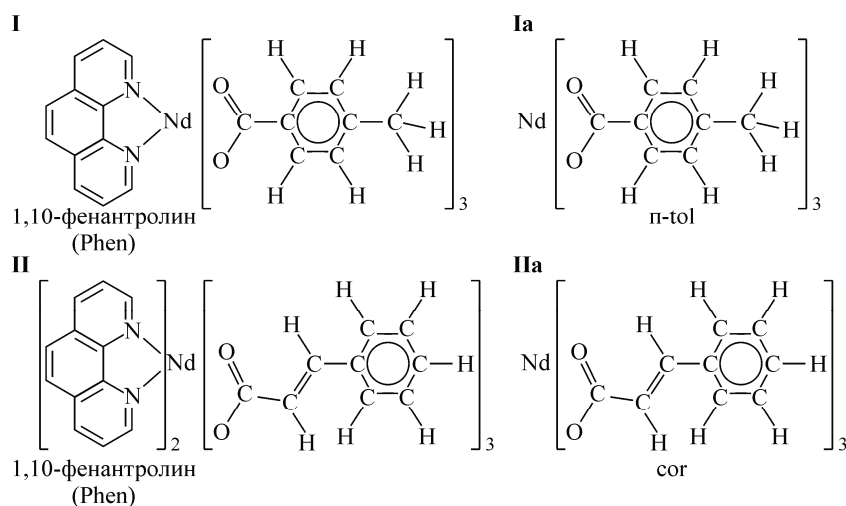


Рис. 1. Схема строения аддуктов Nd(III)

ный набор с добавлением эффективного квазирелятивистского остоного потенциала, разработанный группой Stuttgart/Cologne [23, 24], включающий 49 электронов в остоке (ECP49MWB). Для остальных атомов, входящих в рассматриваемые соединения, использовали базис 6-311G, эффективный остоный потенциал не применяли.

Для экспериментального исследования соединений использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), выполненный на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения  $MgK_{\alpha}$  (1253,6 эВ).

Обработку спектров вели с использованием программы CASA XPS [25]. Калибровку шкалы энергии связи электронов выполняли по методике внутреннего стандарта, в качестве которого был выбран уровень  $C1s$  (285,0 эВ). Анализ химических состояний атомов проводили с разложением линий на компоненты с контурами, составленными комбинацией Гауссова и Лоренцева типов.

Для всех рассчитанных молекулярных структур проведена полная оптимизация геометрических параметров. Для проверки соответствия оптимизированных структур точкам локального минимума на поверхности потенциальной энергии проводили расчет гессiana.

Для *трис*-карбоксилатных комплексов и молекулы 1,10-фенантролина обозначение молекулярных орбиталей соответствует неприводимым представлениям точечных групп симметрии  $C_{3v}$  и  $C_1$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

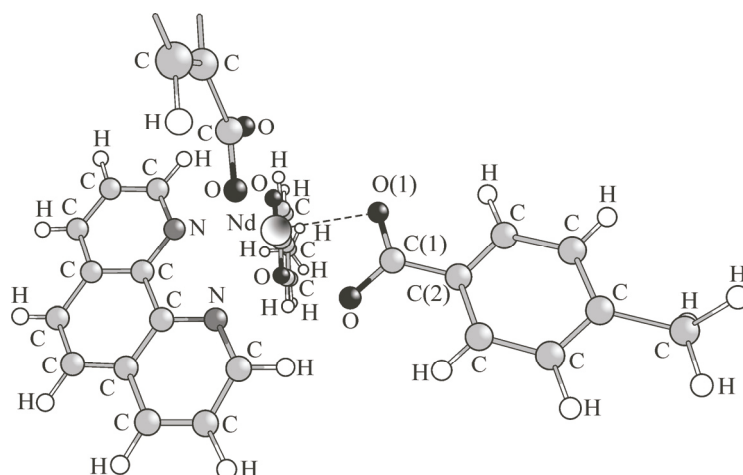
В табл. 1 приведены межатомные расстояния в исходных **Ia**, **IIa** и аддуктов **I**, **II** после оптимизации геометрических параметров, нумерация атомов и оптимизированная геометрия одного из комплексов представлена на рис. 2.

Присоединение Phen приводит к существенному изменению симметрии комплексов. При переходе от **Ia** → **I** происходит понижение симметрии с  $C_3$  до  $C_s$ , при переходе от **IIa** → **II** — понижение симметрии с  $C_{3v}$  до  $C_1$ .

Т а б л и ц а 1

Параметры геометрической структуры исследуемых аддуктов, Å

Связь	Ia	I	IIa	II	Связь	Ia	I	IIa	II
Nd—O(1)	2,46	2,52	2,46	2,60	C(1)—C(2)	1,47	1,48	1,46	1,47
O(1)—C(1)	1,31	1,30	1,31	1,30	Nd—N(Ph)	—	2,66	—	2,72

Рис. 2. Оптимизированная геометрия аддукта **I**

Т а б л и ц а 2

Заряды, рассчитанные по Малликену, для **I**, **II** (X — остаток лиганда без учета двух первых атомов кислорода (X = C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>))

Атом	<b>Ia</b>	<b>I</b>	<b>IIa</b>	<b>II</b>	Phen
Nd	1,87	1,87	1,86	1,87	
3*(2O)	-3,68	-3,63	-3,73	-3,75	
3*X	1,81	1,61	1,87	1,68	
2N/ Phen		-1,20/0,15	—	-1,09/0,10*	-0,60/0

\* В соединении **II** показано распределение зарядов на одном Phen. Необходимо учесть, что два Phen отдают на атомы комплекса **IIa** 0,20 e.

При этом наблюдается увеличение межатомных расстояний в первой координационной сфере, а остальные межатомные расстояния в лигандах практически не изменились (изменения составляют около 0,01 Å).

Анализ распределения малликеновских атомных зарядов аддуктов, представленный в табл. 2, показывает перераспределение электронной плотности с аддукта на атомы углерода карбоксильных кислот. Отдельно в таблице приведено распределение зарядов на атомах нейтрального Phen. Суммарный заряд на атомах аниона толуиловой кислоты увеличился на 0,18 e, для коричной 0,12 e. Электронная плотность перераспределяется через атом комплексообразователя и атомы кислорода первой координационной сферы, при этом заряд на металле не изменяется, а увеличение суммарного заряда на шести атомах кислорода составляет всего 0,05 e. Фенантролин является донором электронов, при этом основной отрицательный заряд сосредоточен на атомах азота, связанных с Nd.

В аддуктах лигандные циклы заряжены отрицательно, Phen фрагмент имеет положительный заряд. Общий заряд на фрагменте Phen при образовании аддуктов уменьшается в соединениях **I** и **II** на 0,17 e и 0,14 e, а отрицательный заряд на атомах азота растет (см. табл. 2). Данное распределение зарядов для двух аддуктов свидетельствует о наличии поляризации хелатных циклов с нейтральным лигандом Phen и ион-дипольном взаимодействии хелатного фрагмента с Phen.

Расчетные энергии верхних занятых молекулярных орбиталей (НОМО), их последовательность и сведения о локализации электронной плотности для соединений представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Распределение электронной плотности на атомах (%) и энергия НОМО (эВ)

МО	Ia			I				IIa			II			
	-ε, эВ	Nd	3(CO <sub>2</sub> )/ 3*C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	-ε, эВ	Nd	3(CO <sub>2</sub> )/ 3*C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	Phen	-ε, эВ	Nd	3(CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )/ 3C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-ε, эВ	Nd	3(CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )/ 3C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Phen
НОМО-1	-6,96	0	8/92	-6,48	0	24/76	0	-6,60	0	43/57	-5,94	0	50/50	0
НОМО-2	-6,99	0	8/92	-6,49	0	8/92	0	-6,63	0	42/58	-6,00	0	48/51	1
НОМО-3	-6,99	0	8/92	-6,52	1	21/78	0	-6,63	0	42/58	-6,02	0	49/50	1
НОМО-4	-7,15	0	2/98	-6,7	0	6/94	0	-7,3	0	0/100	-6,19	0	96/1	3
НОМО-5	-7,16	0	1/99	-6,7	0	10/90	0	-7,3	0	0/100	-6,35	2	93/0	5
НОМО-6	-7,16	0	1/99	-6,71	0	14/86	0	-7,3	0	0/100	-6,36	0	87/1	12
НОМО-7	-7,53	0	98/2	-6,74	1	88/11	0	-7,41	0	99/1	-6,38	1	72/1	26
НОМО-8	-7,81	1	98/1	-6,83	1	93/5	1	-7,69	1	99/0	-6,39	1	66/0	33
НОМО-9	-7,81	1	98/1	-6,99	2	90/6	2	-7,69	1	99/0	-6,54	0	90/0	10
НОМО-10	-7,91	0	98/2	-7,03	0	80/10	10	-7,76	0	100/0	-6,62	1	49/0	50
НОМО-11	-8,13	4	94/2	-7,10	1	90/7	2	-7,99	4	96/0	-6,63	1	33/2	64
НОМО-12	-8,13	4	94/2	-7,12	0	64/6	30	-8,28	4	96/0	-6,84	0	0/100	0
НОМО-13	-8,39	6	73/21	-7,26	1	49/2	48	-8,28	6	89/5	-6,87	3	81/3	15
НОМО-14	-8,39	6	73/21	-7,31	3	69/15	13	-8,59	6	89/5	-6,88	0	0/100	0
НОМО-15	-8,76	7	71/22	-7,57	4	78/9	9	-8,63	0	52/48	-6,93	0	3/2	95
НОМО-16	-9,49	0	2/98	-7,57	0	0/1	99	-8,68	1	55/44	-6,93	0	0/100	0
НОМО-17	-9,50	0	2/98	-7,86	8	70/19	3	-9,65	1	55/44	-6,94	0	3/0	92
НОМО-18	-9,50	0	2/98	-8,38	5	4/1	90	-9,65	7	91/2	-6,99	4	83/2	11
НОМО-19	-9,82	0	11/89	-8,76	5	7/4	84	-9,65	0	13/87	-7,19	7	79/1	13

Верхние орбитали **Ia** разделены на группы по типу локализации на атомах лигандов (группы π- и σ-орбиталей). При аддуктообразовании **I** наблюдается дестабилизация всех групп, при этом дестабилизация верхней группы π-орбиталей, не имеющих вклада орбиталей фенантролина (в области 6,48—6,71 эВ) составляет в среднем 0,52 эВ, для второй группы чистых лигандных орбиталей (типа π и n в области 6,74—6,99 эВ), имеющих вклад металла — в среднем 0,85 эВ (рис. 3). Для третьей группы орбиталей типа n, смешанных с верхними МО ( $4b_2$ ,  $12b_1$  и  $14a_1$ ) Phen (7,03—7,31 эВ), дестабилизация составила ~1,03 эВ.

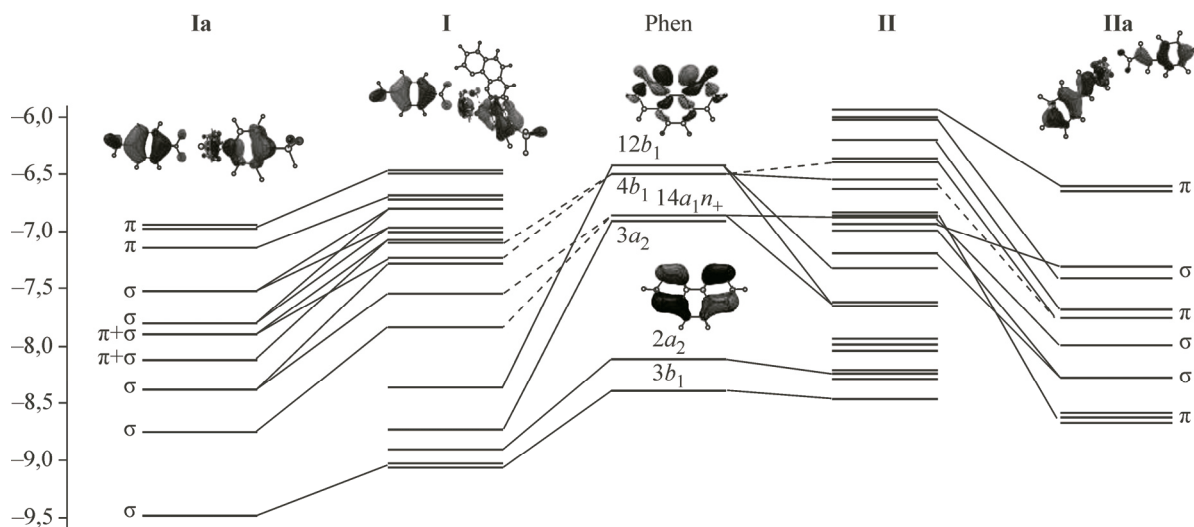


Рис. 3. Корреляционная диаграмма МО аддуктов карбоксилатов Nd(III)

МО аддукта с энергией 7,57 эВ (НОМО-16) полностью образована орбиталью  $4a_2$ , а орбиталь НОМО-18 образована смешиванием  $5d$ -орбитали комплексообразователя (5 %) с  $12b_1$ -орбиталью Phen (вклад 90 %). В табл. 4 изображены МО исследуемых соединений как в исходном (**Ia**, **IIa**) виде, так и после присоединения Phen.

Влияние двух Phen при аддуктообразовании (**IIa**) сильно изменяет последовательность его МО по сравнению с МО **II**. МО комплекса (**IIa**) также можно разбить на несколько групп. Орбитали первой группы ( $\pi$ -орбитали, область 6,60—6,63 эВ), локализованные на фенильном кольце коричной кислоты, при добавлении фенантролина стабилизируются на 0,63 эВ. При этом они также являются верхними занятыми орбиталями (НОМО-1—НОМО-3) и не имеют вкладов аддуктов. Орбитали фенантролина, смешивающиеся с группой орбиталей типа  $\pi$  и  $n$ , локализованных на атомах кислорода коричной кислоты, выталкивают их наверх (НОМО-4—НОМО-11). Вырожденные  $\pi_2$ -орбитали второй группы орбиталей **IIa** (НОМО-4—НОМО-6), локализованные только на фенильных кольцах **IIa**, расщепляются (НОМО-12, -14, -16). Между ними располагаются  $\sigma$ -орбиталь (81 % локализации на атомах кислорода, НОМО-13, см. табл. 4) и чистая орбиталь фенантролина  $4a_2$  (НОМО-15) и вклады электронной плотности, приведенные в табл. 3.

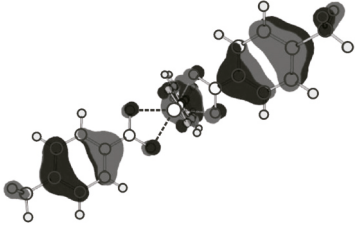
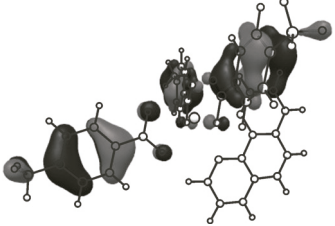
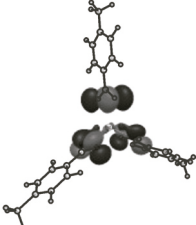
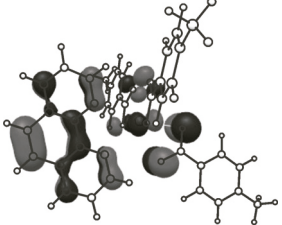
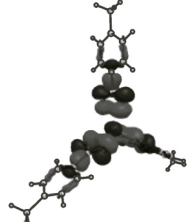
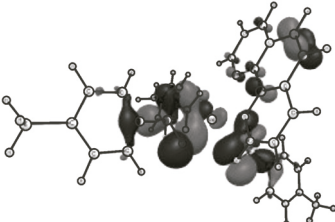
Имея данные теоретических расчетов, согласующиеся с экспериментальными, мы предполагаем, что при добавлении Phen к карбоксилатным комплекса Nd(III) происходит дестабилизация уровней комплекса и стабилизация уровней Phen.

Отнесение полос валентной области РФЭС аддуктов **I** и **II** выполнено на основании расчетных данных распределением плотности состояний и сечениями ионизации электронных уровней (рис. 4). На спектры нанесены энергии рассчитанных МО, сдвинутые в область меньших энергий связи ( $E_{св}$ ) до совпадения энергии ВЗМО с порогом первой полосы (с учетом аппаратной функции).

В спектрах лигандных электронов более высокое сечение ионизации  $C2s$  позволяет идентифицировать МО с преобладающими вкладами АО  $2s$ .

Т а б л и ц а 4

Распределение электронной плотности на МО **Ia**, **I**, **IIa**, **II**

	<b>Ia</b>		<b>I</b>
НОМО-1		НОМО-1	
НОМО-12		НОМО-12	
НОМО-15		НОМО-15	

	IIa		II
НОМО-1— НОМО-3		НОМО-1	
НОМО-4— НОМО-6		НОМО-12	
НОМО-12		НОМО-13	
НОМО 15		НОМО 15	

Широкая первая полоса в спектре валентной области **I** (см. рис. 4) относится к  $4f$ -уровням Nd(III) и  $\pi$ -уровням толуиловой кислоты. Сечение ионизации уровней растет от 0,10 ( $C2p$ ); 1,0 ( $O2p$ ); 2,6 ( $C2s$ ) до 6,75 ( $O2s$ ) [25]. Локализация электронной плотности на  $2p$ -орбиталях кислорода (НОМО-7—НОМО-11), лежащих в узком диапазоне 6,74—7,12 эВ, составляет почти

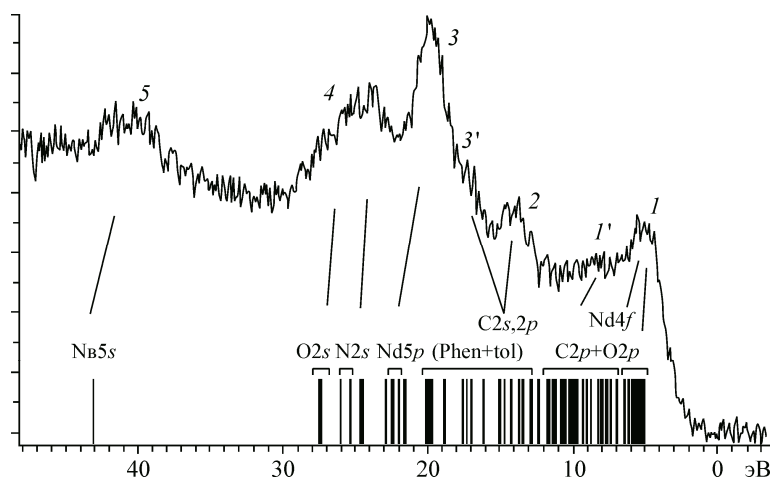


Рис. 4. Спектр валентной области **I**

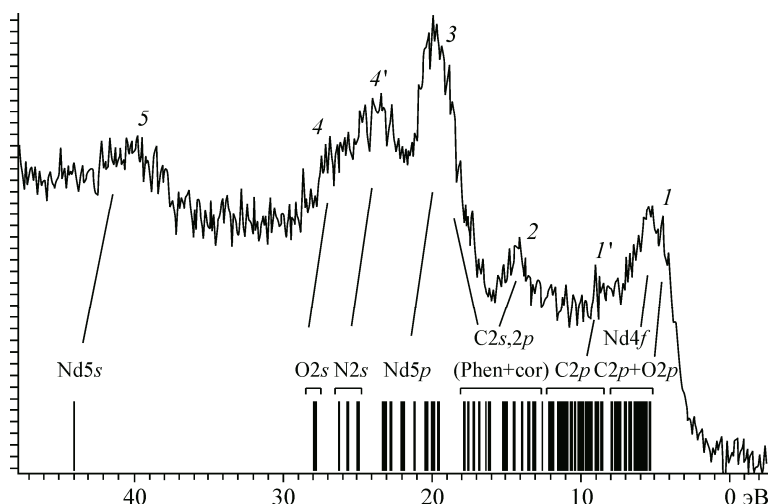


Рис. 5. Спектр валентной области II

90 % (см. табл. 3). Вклады в данные МО электронной плотности орбиталей металла составляют 1—2 %, Phen — 10 %. При том, что сечение ионизации  $O2p$ -уровней на порядок превышает сечение ионизации  $C2p$ -уровней, мы можем предположить, что высокая интенсивная полоса 1 обусловлена не только  $4f$ -электронами Nd, но и электронами, ионизованными с  $O2p$ -уровней. Низкоинтенсивная полоса 1' в области 7—11 эВ отнесена к  $C2p$ -электронам орбиталей типа  $\pi$  и  $\sigma$ . Полосы 2 и 3' соответствуют  $C2s$ - и  $C2p$ -уровням 1,10-фенантролина, смешанным с  $C2p$ -орбиталями толуиловых кислот. Интенсивная полоса 3 относится к  $5p$ -орбиталям Nd. В области 21—29 эВ лежит широкая, расщепленная полоса 4, соответствующая, согласно расчетам, трем уровням типа  $O2s$  и двум  $N2s$ , а полоса 5 отнесена к  $5s$  Nd.

Отнесение полос в аддукте II (рис. 5) аналогично I. Отметим, что за счет увеличения атомов углерода в органических лигандах и удвоения числа нейтральных лигандов Phen происходит увеличение интенсивностей полос 1' и 2 (область 7—16 эВ) (полосы становятся более выраженными), и увеличение интенсивности полосы 4' (21—25 эВ) за счет удвоения уровней  $N2s$ .

Отсутствие в расчетах  $4f$ -электронов неодима вызвано тем, что он имеет открытую оболочку с  $4f$ -электронами, что вызывает усложнение расчетов и невозможность применить метод DFT. Расчет с учетом  $4f$ -электронов возможен только для атома Lu, имеющего закрытую оболочку.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано электронное строение комплексов  $Nd(tol)_3$  и  $Nd(cor)_3$  и их аддуктов  $Nd(tol)_3Phen$  и  $Nd(cor)_3Phen_2$  карбоксилатных комплексов Nd. Проведена оценка влияния 1,10-фенантролина на распределение электронной плотности и изменение последовательностей МО. Природа связи в аддуктах обусловлена электростатическим взаимодействием положительно заряженного металла Nd(III) и отрицательно заряженных атомов N. Отрицательный заряд возникает за счет поляризации между N и углеродными циклами 1,10-фенантролина. Проведено отнесение полос валентной области РФЭС аддуктов на основании расчетных данных, распределения плотности состояний и сечений ионизации электронных уровней. Учет сечений ионизации позволяет отнести первую интенсивную полосу спектров валентной области соединений  $Nd(tol)_3Phen$  и  $Nd(cor)_3Phen_2$  к  $4f$ -уровням Nd(III) и  $2p$ -уровням кислорода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, шифр заявки № 16.5904.2017/8.9.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Westcott B.L., Seguin T.J., Gruhn N.E. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 2014. – **193**. – P. 100 – 101.
2. Novak I., Branka Kovač // J. Organometal. Chem. – 2007. – **692**. – P. 2299 – 2305.
3. De Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. – 2007. – **22**. – P. 2229 – 2241.
4. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // New. J. Chem. – 2011. – **35**. – P. 1165 – 1176.
5. Hemmilä I., Laitala V. // J. Fluorescence. – 2005. – **15**, N 4. – P. 529 – 542.
6. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Matiichuk V.S., Pokhodylo N.T., Kovalevskaya I.P., Rakipov I.M., Doga P.G. // Russ. J. Coord. Chem. – 2011. – **37**, N 4. – P. 309 – 315.
7. Kalinovskaya I.V., Mamaev A.Yu., Karasev V.E. // Russ. J. General Chem. – 2011. – **81**, N 8. – P. 1588 – 1591.
8. Makhov V.N., Uvarova T.V., Kirm M., Vielhauer S. // Opt. Mater. – 2016. – **55**. – P. 5.
9. Yang K.H., DeLuca J.A. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – **29**, N 8. – P. 15.
10. Стеблянюк А.Ю., Григорьев А.Н., Мартыненко Л.И. // Журн. неорганической химии. – 1997. – **42**, N 2. – С. 267 – 270.
11. Мешкова С.Б., Кириак А.В., Топилова З.М., Городнюк В.П. // Опт. и спектроскоп. – 2006. – **100**, N 6. – С. 908 – 912.
12. Вовна В.И., Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Зиятдинов А.М. // Журн. неорганической химии. – 1987. – **32**, N 10. – С. 2403. [Zhurn. Neorgan. Khim. – 1987. – **32**, N 10. – P. 2403.]
13. Вовна В.И., Короченцев В.В., Чередниченко А.И., Шурыгин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – № 8. – С. 1701 – 1711. [Russ. Chem. Bull. – 2015. – **64**, N 8. – P. 1701 – 1712.]
14. Shul'gin V.F., Abkhairova S.V., Konnik O.V., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – **57**. – P. 420 – 426.
15. Wang J., Li H., Zhang J., Ren N., Wu K. // Science China, Chem. – 2012. – **55**, N 10. – P. 2161 – 2175.
16. Kharchenko V.I., Kurbatov I.A., Cherednichenko A.I., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr. – 2017. – **174**. – P. 297 – 300.
17. Taidakov I.V., Lobanov A.N., Lepnev L.S., Vitukhnovskii A.G. // Russ. J. Coord. Chem. – 2014. – **40**, N 1. – P. 16 – 22.
18. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Devyatykh N.N., Gusev A.N., Shul'gin V.F. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – **56**, N 2. – P. 262 – 266.
19. Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е. // Журн. общ. химии. – 2011. – **81**, N 7. – С. 1057 – 1060.
20. Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е. // Журн. общ. химии. – 2011. – **81**, N 8. – С. 1242 – 1245.
21. Granovsky A.A. Firefly v. 8, www [http:// classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
22. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
23. Dolg M., Peterson K.A., Schwerdtfeger P., Stoll H. Pseudopotentials of the Stuttgart / Cologne group, Institute for Theoretical Chemistry, August 19, 2014 [[www.tc.uni-koeln.de](http://www.tc.uni-koeln.de)].
24. Rogachev A.Yu., Mironov A.V., Troyanov S.I., Kuzmina N.P., Nemukhin A.V. // J. Mol. Struct. – 2006. – **789**. – P. 187 – 194.
25. CasaXPS, Version 2.3.12 – Casa Software Ltd, 1999—2006.