

УДК 539.194

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ
ТРИС-β-ДИКЕТОНАТОВ Eu(III) С ФЕНАНТРОЛИНОМ:
ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

А.В. Шурыгин, В.В. Короченцев, **А.И. Чердниченко**, В.И. Вовна

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
E-mail: shurygin.av@dvfu.ru

Статья поступила 20 февраля 2017 г.

С доработки — 9 марта 2017 г.

Методами УФЭ спектроскопии паров, РФЭС конденсированной фазы и квантовой химии исследованы аддукты *трис*-β-дикетонатов $\text{Eu}(\text{acac})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{Phen}$. Установлено электронное строение и особенности природы химических связей в аддуктах. Определена геометрическая структура исследованных соединений в газовой фазе. Разработана методика, с помощью которой проведено отнесение полос газофазных фотоэлектронных HeI-спектров, а также валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров. Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности позволили определить закономерности изменения электронного строения хелатных комплексов в зависимости от фторирования лиганда, исследовать влияние молекулы 1,10-фенантролина на электронную структуру хелатных циклов, а также проанализировать электронные эффекты, вызванные замещением в лигандах метильных групп на трифторметильные.

DOI: 10.15372/JSC20170607

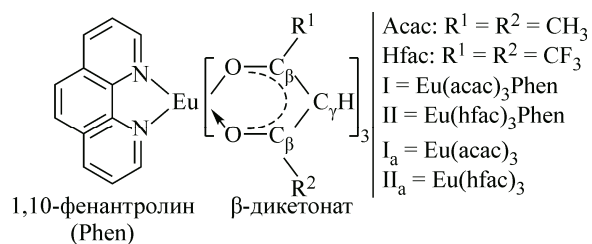
Ключевые слова: фотоэлектронная спектроскопия, теория функционала плотности, аддукты β-дикетонатов, лантаноиды, электронное строение, европий.

ВВЕДЕНИЕ

трис-β-Дикетонатные комплексы редкоземельных элементов способны координировать дополнительные лиганды. Образующиеся при этом аддукты обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, что обуславливает их практическое использование [1]. Так, комплексы редкоземельных элементов используются при разработке органических светодиодов, элементов оптоэлектроники, применяются при диагностике в биомедицине [2—4]. Координационно-насыщенные, высокоустойчивые, хорошо растворимые в органических растворителях аддукты широко используются в аналитической химии для выделения, определения и разделения элементов [5].

Фундаментальной проблемой химии и фотохимии комплексов лантаноидов островного и полимерного строения является выявление механизма влияния природы химической связи на их флуоресцентные и фотохимические свойства. 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 безызлучательных переходов с лигандов на металл. Процессы переноса энергии зависят от интервала энергии между нижним триплетным состоянием лигандов и возбужденным состоянием *f*-электронов, от локализации воз-

Рис. 1. Схема строения аддуктов $\text{Eu}(\text{OC}_\beta(\text{R}^1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}^2)\text{O})_3\text{Phen}$ и принятые обозначения



буждения на функциональных группах лигандов. Установление взаимосвязи спектрально-люминесцентных свойств комплексов с их электронной структурой и орбитальной природой химических связей позволяют планировать синтез новых соединений с необходимыми оптическими свойствами.

Наиболее информативным методом изучения электронной структуры комплексных соединений является фотоэлектронная спектроскопия. Получение ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров паров *трис*-ацетилацетонатов $\text{Ln}(\text{acac})_3$ и других координационно-ненасыщенных комплексов с дикетонатными лигандами ограничено возможностью перевода их в газовую фазу. Результаты исследования *трис*-дипивалоилметанатов $\text{M}(\text{Dbm})_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности недавно опубликованы в работе [6]. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры *трис*-ацетилацетонатов, *трис*-дипивалоилметанатов, *трис*-трифторметилацетонатов европия и лутеция, а также рентгеновские фотоэлектронные спектры *трис*-дипивалоилметанатов европия и лутеция исследованы в работе [7], где показано влияние природы комплексообразователя и лигандных заместителей на электронное строение комплексов. УФЭ спектры паров ряда $\text{Ln}(\text{acac})_3$, полученных разложением в ионизационной кювете аддуктов $\text{Ln}(\text{acac})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, (\text{CH}_3)_2\text{SO}$), опубликованы в [8]. Результаты анализа HeI-спектров комплексов $\text{Ln}(\text{acac})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tm}$) и фторсодержащего $\text{Nd}(\text{Tfac})_3$ представлены в работе [9]. Анализ природы молекулярных орбиталей на основании спектров HeI и HeII комплексов $\text{M}(\text{Dpm})_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}$) представлен в работе [10]. В статье [11] опубликованы фотоэлектронные HeI-спектры и абсорбционные спектры в вакуумном ультрафиолете паров 12 комплексов $\text{Ln}(\text{Fot})_3$ ($\text{R}^1 = \text{C}_3\text{F}_7, \text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ — рис. 1). Недавно опубликована обзорная работа по фотоэлектронным спектрам и электронной структуре β-дикетонатных комплексов редкоземельных элементов [12].

Результаты теоретического исследования молекулярной структуры комплексов *трис*-дипивалоилметанатов редкоземельных элементов La—Lu с использованием теории функционала плотности (ТФП) опубликованы в работе [13]. В работе [14] на основании ТФП-расчетов установлены особенности геометрического строения комплексов $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cp}(\text{OMe})$ ($\text{Ln} = \text{La}—\text{Lu}, \text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), а также сделан вывод об ионной природе химической связи металл—лиганд. С помощью метода газовой электронографии и ТФП исследована электронная структура *трис*-дипивалоилметанатов La, Nd, Gd, Er, Yb и Lu [15].

К числу химических соединений редкоземельных элементов, представляющих интерес для разработки светотрансформирующих материалов, относится широкий класс аддуктов *трис*-β-дикетонатов общей формулы $\text{Ln}(\text{OC}_\beta(\text{R}_1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}_2)\text{O})_3\text{L}$ [16—21] (см. рис. 1).

Координационная ненасыщенность большей части *трис*-β-дикетонатов лантанидов определила широкое использование их аддуктов в качестве люминесцирующих материалов с такими нейтральными лигандами (L) как 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-дипиридил (Dipy), трифенилфосфиноксид (TRPO) и гексаметилфосфортриамид (HMPA). Одни из первых результатов исследования ряда аддуктов β-дикетонатных комплексов европия методом фотоэлектронной спектроскопии были опубликованы в работе [22], где изучались рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных и внутренних электронов соединений $\text{Eu}(\text{acac})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{TRPO}$ и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В работе [23] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы спектры 8 β-дикетонатов Eu^{3+} , Tb^{3+} и аддукта нитрата европия с 1,10-фенантролином ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{Phen}$). Методом фотоэлектронной спектроскопии изучены аддукты

$\text{Eu}(\text{hfac})_3$, $\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{L}$ (где $\text{L} = \text{Phen}$, 2TPPO , 2HMPA) и *тетраakis*- β -дикетонаты $\text{K}^+[\text{Eu}(\text{hfac})_4]^-$ и $\text{Cs}^+[\text{Eu}(\text{hfac})_4]^-$ в газовой фазе [24]. Молекулярная структура смешанных лигандных комплексов $\text{Lu}(\text{acac})_3\text{Phen}$ и $\text{Lu}(\text{acac})_3\text{Dipy}$ исследована в работе [25].

Развитие современной вычислительной техники и методов квантовой химии делают доступными теоретические исследования аддуктов β -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.

В настоящей работе методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности исследована электронная структура аддуктов $\text{Eu}(\text{OC}_\beta(\text{R}^1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}^2)\text{O})_3\text{Phen}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, CF_3 ; $\text{Phen} = 1,10$ -фенантролин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (см. рис. 1).

Для всех исследуемых в работе аддуктов получены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной области и основных уровней в конденсированной фазе с излучением $\text{MgK}\alpha$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Фотоэлектронные спектры паров аддуктов Eu с 1,10-фенантролином ($\text{R} = \text{CH}_3$, CF_3) получены нами ранее на спектрометре ЭС-3201 [24] с прямой системой ввода образца и монохроматическим источником излучения HeI (21,2 эВ). В ампуле-испарителе температура образцов варьировалась до 200°C. Рабочее давление в камере энергоанализатора спектрометра составляло 10^{-6} мБар, давление пара образцов в ионизационной кювете достигало значений 10^{-1} — 10^{-2} мБар. Калибровку энергетической шкалы спектрометра проводили по линиям внутреннего стандарта (линии $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ криптона с энергиями 14,00 и 14,67 эВ), разрешающая способность прибора $\geq 0,08$ эВ, воспроизводимость положения центра полосы $\pm 0,03$ эВ [24].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры измерены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 эВ).

Обработка спектров выполнена с использованием программы CASA XPS [26]. Калибровка шкалы энергии связи электронов выполнена по методике внутреннего стандарта, в качестве которого выбран уровень $\text{C}1s$ (285,0 эВ).

Квантово-химические расчеты выполнены на основании ТФП с использованием программы Firefly 8.1.0 [27]. Для расчетов применяли гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5. Для атомов Eu и Lu выбран базисный набор с добавлением эффективного квазирелятивистского остоного потенциала, разработанный группой Stuttgart/Cologne [28], остоный потенциал для Eu включает 52 электрона (ECP52MWB). Для остальных атомов применяли полноэлектронный базисный набор 6-311G*. Основанием для выбора функционала и базисных наборов служат ранее успешно проведенные расчеты, результаты которых приведены в работах [6, 7, 12, 13, 29, 30].

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*-хелатных комплексов и молекулы 1,10-фенантролина обозначение молекулярных орбиталей соответствует неприводимым представлениям точечных групп симметрии D_3 и C_{2v} , соответственно. Используемая классификация МО для ацетилацетонатного фрагмента (три π -МО: π_3 , π_2 , π_1 ; две несвязывающие МО: n_- , n_+) и распределение электронной плотности, полученное по результатам расчетов, представлены на рис. 2.

Для сопоставления экспериментальных значений вертикальных энергий ионизации (IE) с энергиями орбиталей Кона—Шема ε_i применяли выражение $\varepsilon_i = \text{ЭИ}_i + \delta_i$, что является приближенным вариантом расширенной теоремы Купманса для фотоэлектронной спектроскопии. Учет поправки δ_i , зависящей от характера электронного уровня, к орбитальной энергии ε_i позво-

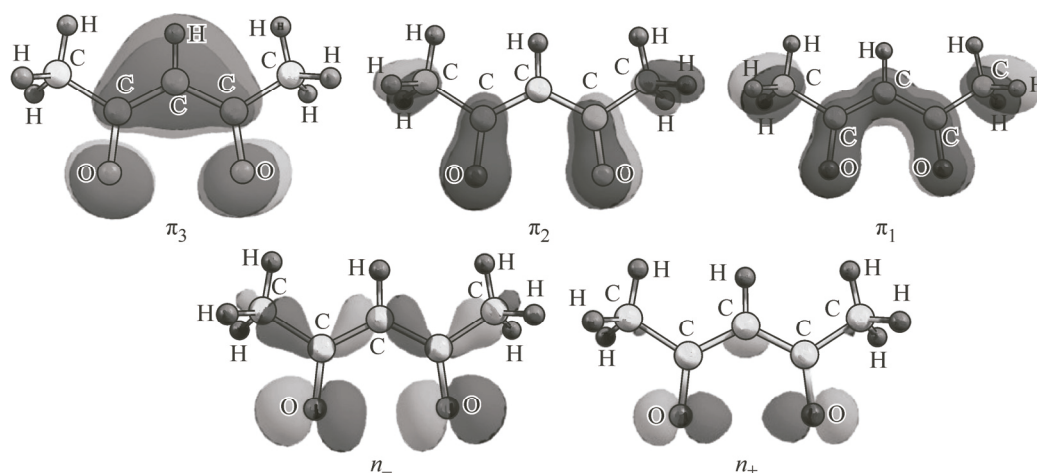


Рис. 2. Обозначения и форма МО ацетилацетонатного фрагмента

Т а б л и ц а 1

Параметры геометрической структуры исследуемых аддуктов

| Длина связи | I / I _a , Å | II / II _a , Å | Длина связи | I / I _a , Å | II / II _a , Å |
|-------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| $r(\text{Eu—O1})$ | 2,38 / 2,32 | 2,39 / 2,45 | $r(\text{O1—C}_\beta)$ | 1,29 / 1,27 | 1,28 / 1,25 |
| $r(\text{Eu—N1})$ | 2,63 | 2,57 | $r(\text{C}_\gamma\text{—C}_\beta)$ | 1,41 / 1,41 | 1,40 / 1,41 |

ляет провести надежное отнесение полос фотоэлектронного спектра и изучить природу химических связей в аддуктах. Подробное описание данного подхода приводится в работах [29, 30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химические расчеты показали, что геометрия координационной сферы LnO_6N_2 близка к квадратной антипризме. Это согласуется с результатами, полученными в работе [25]. При фторировании аддукта I наблюдается небольшое изменение длины связи Eu—N (табл. 1). Геометрическая структура 1,10-фенантролина практически не зависит от химического окружения.

Присоединение 1,10-фенантролина к *трис*-хелатным комплексам ведет к изменению длин связей хелатных циклов и Eu—O . При этом для аддукта II длина связи Eu—O уменьшается, а для I — увеличивается.

На корреляционной диаграмме (рис. 3) приведены расчетные энергии МО аддуктов I, II комплексов $\text{Eu}(\text{acac})_3$, $\text{Eu}(\text{hfac})_3$ и молекулы 1,10-фенантролина (Phen).

Величина дестабилизации МО *трис*-хелатных комплексов при аддуктообразовании в среднем составляет 0,7 эВ. Приведенные на диаграмме МО $\text{Eu}(\text{acac})_3\text{Phen}$ можно разделить на группы по типам локализации электронной плотности. Первая группа включает в себя π_3 - и n_- -орбитали хелатных циклов (5,28—6,01 эВ). Вторая группа включает n_+ -МО комплекса и верхние МО ($12b_2$, $4b_1$ и $14a_1$) Phen (6,71—7,82 эВ). При этом МО аддукта с энергией 7,82 эВ (НОМО-11) полностью образована орбиталью $12b_2$, которая локализована преимущественно на атомах N с вкладом 56 %. Далее следует орбиталь НОМО-12, образованная смешиванием орбитали $\pi_2(e)$ хелата с $14a_1$ Phen, с преимущественной локализацией на атомах N с вкладом 38 %. Третья группа — орбитали π_2 и π_1 хелатных циклов, смешанные с орбиталями $2a_2$, $3b_1$ и $2b_1$ 1,10-фенантролина (8,18—9,90 эВ).

Ниже 10,1 эВ расположены σ -орбитали хелатных циклов и МО 1,10-фенантролина.

При замещении метильных групп ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$) трифторметильными ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CF}_3$) наблюдается понижение энергии МО 1,10-фенантролина и повышение энергии МО хелатных циклов

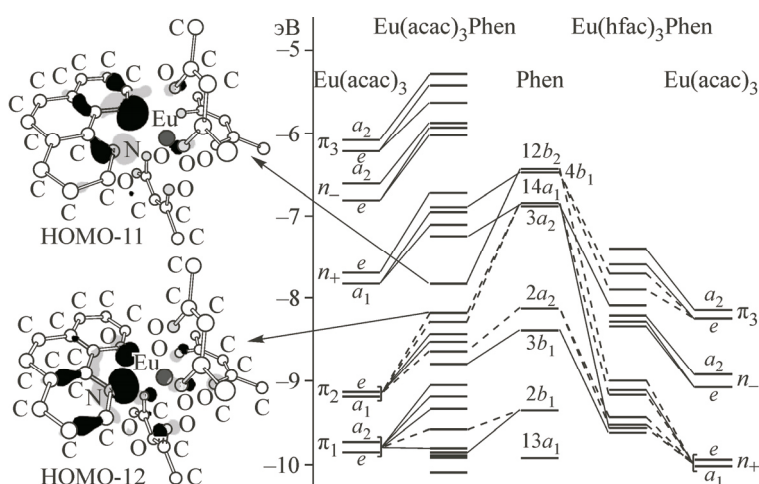


Рис. 3. Корреляционная диаграмма МО аддуктов *трис*-β-дикетонатов европия

комплекса $\text{Eu}(\text{hfac})_3$. Смещение верхней ВЗМО аддукта II относительно аддукта I равно 2,12 эВ, что согласуется с экспериментальными данными фотоэлектронных спектров (рис. 4). Для вырожденной орбитали $\pi_3(e)$ наблюдается смешивание с орбиталью $4b_1$ Phen, а МО $n_+(e)$ смешивается с МО $12b_2$, $14a_1$, $2a_2$, $3b_1$ непределельного лиганда. Для орбиталей π_2 и π_1 смешивание с МО 1,10-фенантролина отсутствует. Из данного анализа мы видим, что орбитали 1,10-фенантролина участвуют в смешивании только с орбиталями, энергия которых находится от 8 до 10 эВ.

Отнесение полос ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров аддуктов $\text{Eu}(\text{acac})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{Phen}$ представлено на рис. 4. Средний дефект, на величину которого были сдвинуты энергии расчетных орбиталей, для верхних π_3 , n_- , n_+ МО аддуктов равен: $\delta(\text{Eu}(\text{acac})_3\text{Phen}) = 2,28$ эВ; $\delta(\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{Phen}) = 1,63$ эВ.

При рассмотрении УФЭ спектр аддукта II (см. рис. 4) наблюдается дестабилизация молекулярных орбиталей комплекса. Полоса π_3 *трис*-гексафторацетилацетоната при добавлении Phen дестабилизируется в сторону меньших энергий, обуславливая полосу $1'$. При аддуктообразовании орбитали Phen стабилизируются и смешиваются с МО π_3 , n_- , n_+ комплекса. Полосы $2'$ и $3'$ отнесены к орбиталям n_- и n_+ , полосу $4'$ образует орбиталь $3a_2$ Phen. Данные УФЭ спектра хорошо согласуются с данными теоретического расчета, что позволяет сделать достоверный анализ электронной структуры.

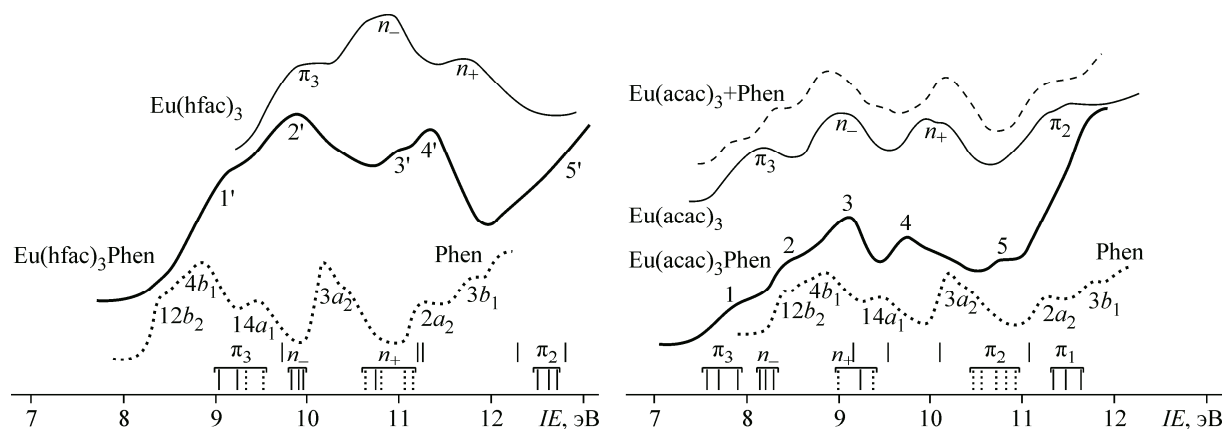


Рис. 4. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры аддуктов I—II (толстая линия), *трис*-хелатов (тонкая линия), 1,10-фенантролина (точки) и расчетные энергии орбиталей Кона—Шема аддуктов, представленные в виде вертикальных линий над шкалой IE

Заряды атомов по Малликену, ат. ед.

| Аддукт | Ln | L ₃ / O | Phen / N | Аддукт | Ln | L ₃ / O | Phen / N |
|----------------|------|--------------------|--------------|-----------------|------|--------------------|--------------|
| I | 2,20 | -2,23 / -0,65 | 0,03 / -0,61 | II | 2,19 | -2,28 / -0,60 | 0,09 / -0,69 |
| I _a | 2,13 | -2,13 / -0,69 | — | II _a | 2,23 | -2,23 / -0,62 | — |
| | | | | Phen | | — | 0 / -0,30 |

Из спектров аддукта I мы не можем точно определить дестабилизацию МО орбиталей комплексов при аддуктообразовании из-за плохо различимых сдвигов. Для доказательства того, что приведенные спектры являются спектрами именно аддуктов, а не продуктов деструкции, мы привели суммарный спектр *трис*-ацетилацетоната и 1,10-фенантролина (Eu(acac)₃+Phen — штриховая линия). Сравнивая спектр сумм и спектр аддукта I, мы видим их отличие и утверждаем, что в эксперименте мы получили спектры аддуктов с частичным содержанием продуктов деструкции.

Имея данные теоретических расчетов, согласующихся с экспериментальными, мы предполагаем, что при добавлении Phen к *трис*-хелатным комплексам Eu происходит дестабилизация уровней комплекса и стабилизация уровней Phen.

При анализе распределения малликеновских атомных зарядов аддукта I (табл. 2) видно, что электронная плотность с атома металла переходит на хелатное кольцо (положительный заряд на атоме металла увеличивается). В то же время образование аддукта II, напротив, сопровождается уменьшением положительного заряда на металле. Суммарный заряд на 1,10-фенантролиновом фрагменте при образовании аддуктов уменьшается, а отрицательный заряд на атомах азота растет.

В аддуктах I и II *трис*-хелатные фрагменты заряжены отрицательно, 1,10-фенантролиновый фрагмент имеет положительный заряд. Данное распределение зарядов аддуктов свидетельствует о наличии поляризации *трис*-хелатных циклов с нейтральным лигандом Phen и ион-дипольном взаимодействии хелатного фрагмента с Phen (рис. 5).

Особенность остовных уровней заключается в отсутствии смешивания молекулярных орбиталей. Все уровни смещены на различные величины энергий, наиболее сильное смещение испытали уровни углероды C1s. Влияния фторирования вносит несущественные изменения в энергии остовных МО относительно нефторированного аддукта.

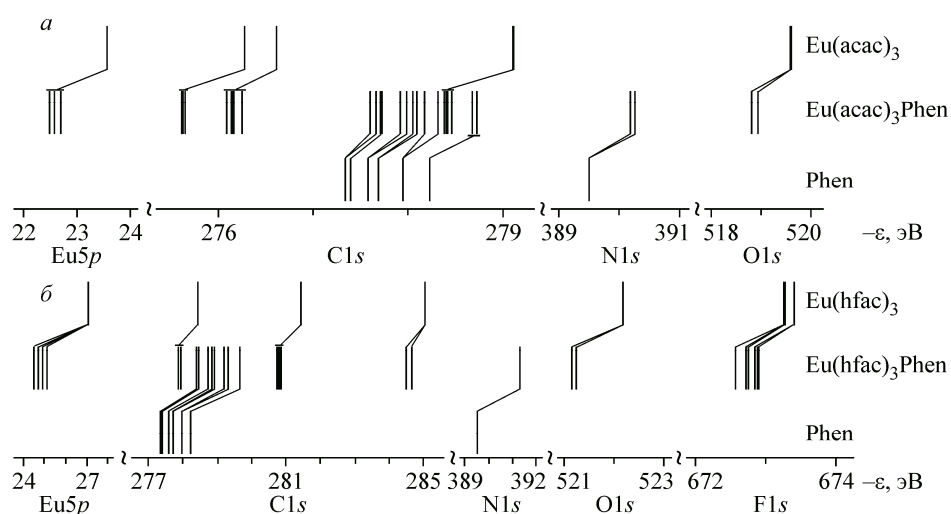
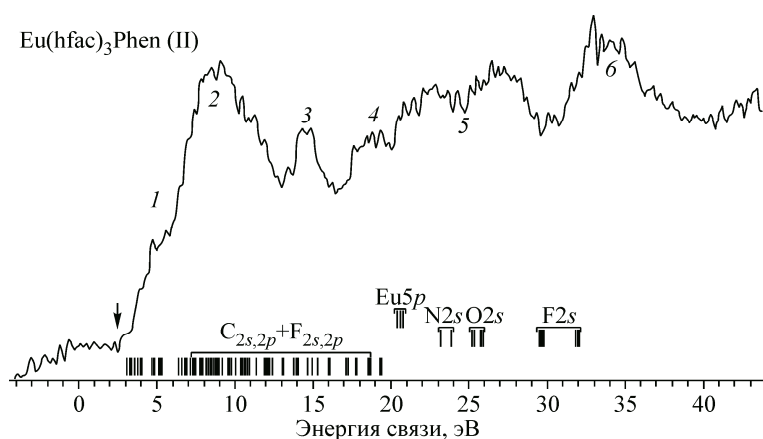


Рис. 5. Расчетные энергии остовных уровней аддуктов I (а), II (б) *трис*-комплексов и 1,10-фенантролина



Т а б л и ц а 3

Энергии связи $E_{св}$
основных электронов
аддукта II, эВ

| Аддукт | O1s | C1s | Lп(4d _{5/2} ; 4d _{3/2}) |
|--------|-------|-------|---|
| II | 532,1 | 285,0 | 136,7; 142,2 |

Рис. 6. Рентгеноэлектронные спектр валентной области аддукта II и орбитальные энергии Кона—Шема

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ВАЛЕНТНОЙ ОБЛАСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО ФОТОЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА

Интерпретация полос рентгеновских фотоэлектронных спектров аддукта II (рис. 6) проведена на основании расчетных данных. В табл. 3 приведены значения энергии связи некоторых основных электронов.

Низкоинтенсивная полоса I аддукта II обусловлена ионизацией лигандных уровней от π_3 до n_+ . Далее следуют полосы, соответствующие смешанным МО типа π_2 и π_1 хелатных колец, полосы, соответствующие лигандным МО F2s+F2p, а также C2s+C2p 1,10-фенантролина. По интенсивности выделяются полосы спин-орбитальных дублетов Eu4f электронов — 4f_{7/2}, 4f_{5/2} (полоса 2), находящиеся от 5 до 10 эВ.

Широкая полоса 5 отнесена к 5p-орбиталим европия. Полосы 3, 4 и 5 соответствуют уровням s-типа. Полоса 5 в соответствии с расчетами отнесена к четырем уровням с преимущественным вкладом орбиталей O2s и двум уровням с преимущественным вкладом орбиталей N2s.

Отсутствие в расчетах 4f-электронов европия вызвано тем, что он имеет открытую оболочку с 7f-электронами, что вызывает усложнение расчетов и невозможность применения метода ТФП. Расчет с учетом 4f-электронов возможен только для атомов, имеющих закрытую оболочку. Полученный рентгеноэлектронный спектр аддукта Eu(hfac)₃Phen (II) аналогичен спектру, полученному в работе [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования была показана применимость выбранного расчетного метода к интерпретации фотоэлектронных спектров с достаточно точными результатами, что позволило провести анализ и выявить особенности электронных эффектов аддуктообразования.

В частности, удалось показать наличие поляризации *трис*-хелатных циклов с нейтральным лигандом Phен и ион-дипольного взаимодействия хелатного фрагмента с Phен, провести интерпретацию валентной области рентгеновских фотоэлектронных и газофазных фотоэлектронных HeI-спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/ПЧ Дальневосточного федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Binnemans K.* Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Elsevier: – 2005. – **35**. – P. 107 – 272.
2. *Bunzli J.-C.G., Comby S., Chauvin A.-S., Vandevyver C.D.B.* // J. Rare Earths. – 2007. – **25**. – P. 257 – 274.
3. *Barta C.A., Sachs-Barrable K., Jia J., Thompson K.H., Wasan K.M., Orvig C.* // Dalton Trans. – 2007. – **43**. – P. 5019 – 5030.
4. *Vuojola J., Lamminmäki U., Soukka T.* // Analyt. Chem. – 2009. – **81**, N 12. – P. 5033 – 5038.
5. *Стебляно А.Ю., Григорьев А.Н., Мартыненко Л.И.* // Журн. неорган. химии. – 1997. – **42**, № 2. – С. 267 – 270.
6. *Короценцев В.В., Вовна В.И., Калиновская И.В., Комиссаров А.А., Доценко А.А., Шурыгин А.В., Мирочник А.Г., Сергиенко В.И.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 6. – С. 1114 – 1123.
7. *Шурыгин А.В., Короценцев В.В., Осмушко И.С., Чередниченко А.И., Яшин В.А., Вовна В.И.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 3. – С. 572 – 581.
8. *Вовна В.И., Горчаков В.В., Чередниченко А.И., Дзюбенко Н.Г., Кузьмина Н.П., Мартыненко Л.И.* // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 4. – С. 571 – 576.
9. *Westcott B.L., Seguin T.J., Gruhn N.E.* // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 2014. – **193**. – P. 100 – 101.
10. *Novak I., Kovač B.* // J. Organometal. Chem. – 2007. – **692**. – P. 2299 – 2305.
11. *Richer G., Sandorfy C.* // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 1988. – **167**. – P. 413 – 423.
12. *Вовна В.И., Короценцев В.В., Чередниченко А.И., Шурыгин А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – **8**. – С. 1701 – 1711.
13. *Sliznev V.V., Belova N.V., Girichev G.V.* // Comput. Theor. Chem. – 2015. – **1055**. – P. 78 – 87.
14. *Schinzel S., Bindl M., Visseaux M., Chermette H.* // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**, N 39. – P. 11324 – 11331.
15. *Girichev G.V., Giricheva N.I., Haaland A., Kuzmina N.P., Samdal S., Strenalyuk T.N., Tverdova N.V., Zaitseva I.G.* // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 13. – P. 5179 – 5186.
16. *Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E.* // Russ. J. Coord. Chem. – 2001. – **27**, N 6. – P. 443 – 448.
17. *Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е.* // Высокомогл. соед. Сер. А. – 1999. – **42**, № 10. – С. 1646.
18. *Kuz'mina N.P., Eliseeva S.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – **51**, N 1. – P. 73 – 88.
19. *Eliseeva S.V., Troyanov S.I., Kuzmina N.P., Mirzov O.V., Vitukhnovskiy A.G.* // J. Alloys and Compounds. – 2004. – **374**, N 1-2. – P. 293 – 297.
20. *Utochnikova V.V., Kotova O.V., Shchukina E.M., Eliseeva S.V., Kuz'mina N.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – **53**, N 12. – P. 1878 – 1884.
21. *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.
22. *Вовна В.И., Горчаков В.В., Мамаев А.Ю. и др.* // Координац. химия. – 1984. – **10**, № 10. – С. 1362.
23. *Вовна В.И., Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Зуатдинов А.М.* // Журн. неорган. химии. – 1987. – **32**, № 10. – С. 2403 – 2408.
24. *Вовна В.И., Горчаков В.В., Карасев В.Е., Чередниченко А.И.* // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 3. – С. 147 – 151.
25. *Rogachev A.Yu., Mironov A.V., Troyanov S.I., Kuzmina N.P., Nemukhin A.V.* // J. Mol. Struct. – 2006. – **789**, N 1-3. – P. 187 – 194.
26. CasaXPS. Version 2.3.12 – Casa Software Ltd. 1999—2006.
27. *Granovsky A.A.* Firefly v.8.1, [http:// classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
28. *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].
29. *Vovna V.I., Korochentsev V.V., Komissarov A.A., L'vov I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. B. – 2013. – **7**, N 3. – P. 220 – 224.
30. *Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V.* // Internat. J. Quantum Chem. – 2016. – **116**. – P. 325 – 332.