

УДК 544.15:544.17:544.18

**ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
ПРОИЗВОДНЫХ АЗА-БОР-ДИПИРИДОМЕТЕНА****С.А. Тихонов¹, В.И. Вовна¹, А.В. Борисенко²**¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия²Российская таможенная академия Владивостокский филиал, Владивосток, Россия

E-mail: allser@bk.ru

Статья поступила 4 августа 2016 г.

На основе данных метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и расчетов в приближении теории функционала плотности исследовано электронное строение трех производных аза-бор-дипиридометена, содержащих различные углеводородные группы у атома бора. В соответствии с экспериментальными и расчетными данными высшие заполненные молекулярные орбитали антрацена, акридина и исследованных комплексов имеют одинаковый характер. Для трех изученных соединений установлено влияние алкильных и фенильных групп в качестве заместителей на электронное строение. Сопоставлены параметры электронной структуры аза-бор-дипиридометена (фенильные группы у атома бора) и его β -дикетонатного аналога. Показано, что в области энергий до 11 эВ расчетные результаты коррелируют с ультрафиолетовыми фотоэлектронными спектрами.

DOI: 10.15372/JSC20170602

Ключевые слова: электронная структура, фотоэлектронная спектроскопия, теория функционала плотности, хелаты, комплексы бора, аза-бор-дипиридометен.

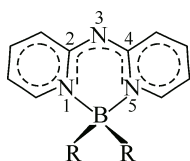
ВВЕДЕНИЕ

Хелатные комплексы бора обладают важными физико-химическими свойствами. В частности, β -дикетонаты бора обладают интенсивной люминесценцией [1], жидкокристаллическими свойствами [2], высокой биологической активностью [3] и находят применение в качестве оптических материалов [4] и противовирусных препаратов [5]. Не менее актуальны исследования оптических свойств азотсодержащих аналогов β -дикетонатов бора [6]. Внимание исследователей привлекают азотсодержащие комплексы бора с конденсированными циклами. Набор специфических свойств и люминесценция [7, 8] бор-дипиридометена (BODIPY) и его производных определяют перспективы для использования материалов на основе BODIPY в качестве лазерных красителей [9], активных компонентов солнечных коллекторов [10], биомолекулярных меток [11] и оптических хемосенсоров [12]. Однако для большинства BODIPY-красителей наблюдается небольшой Стоксов сдвиг (<10 нм). Материалы на основе производных аза-бор-дипиридометена имеют заметно большую величину сдвига Стокса [13], что расширяет область их применения.

Установление зависимостей между функциональными характеристиками веществ и их электронной структурой открывает возможности для направленного синтеза новых люминофоров. В работах по исследованию оптических свойств производных BODIPY используются экс-

периментальные методы люминесцентной спектроскопии [7, 12] и абсорбционной спектроскопии [14, 15]. Наибольшей популярностью среди применяемых расчетных методов пользуются теория функционала плотности (ТФП) и нестационарная теория функционала плотности. Однако в настоящее время отсутствуют работы, посвященные изучению электронной структуры замещенных аза-бор-дипиридометена методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС).

Как показано нами в [16, 17], расчеты в приближении ТФП позволяют с точностью до 0,1 эВ оценить энергии ионизации (ЭИ) азотсодержащих комплексов бора. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных позволяет анализировать структуру валентных электронных уровней и однозначно интерпретировать ультрафиолетовые фотоэлектронные (УФЭ) спектры. В настоящей работе приведены результаты исследования электронного строения трех производных аза-бор-дипиридометена **I—III** по данным методов УФЭС и ТФП.



- I** R = C₂H₅
II R = C₃H₇
III R = C₆H₅

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Образцы синтезированы в институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по методикам, изложенным в [18]. УФЭ спектры паров соединений **I—III** получены на модифицированном электронном спектрометре ES-3201 с монохроматическим источником излучения He I ($h\nu = 21,2$ эВ). Погрешность определения максимумов полос не превышала 0,02 эВ. Температура ионизационной кюветы зависела от температуры сублимации пара конкретного образца и находилась в диапазоне от 180 до 240 °С. Все УФЭ спектры имеют полосы в районе от 7 до 11 эВ. В области энергий более 11 эВ отсутствует возможность интерпретации спектров. Из-за деструктивных явлений в процессе получения паров соединения **Ia** (R=F) нам не удалось снять его УФЭ спектр.

Интерпретация спектров проведена с использованием результатов моделирования электронной структуры. Выбор расчетного метода основывался на аналогии между квазичастичным уравнением Дайсона и уравнением Кона—Шема (КШ). Общее уравнение Дайсона [19] является одним из способов получения функций Грина [20]. В работах [21, 22] показано, что в валентной области орбитали КШ могут выступать в качестве хорошего приближения к орбиталам Дайсона. Это объясняет хорошую корреляцию экспериментальных и теоретических ЭИ [23—25].

В расчетах методом ТФП применяли программу Firefly 8.1.G [26] с использованием базисного набора TZVPP [27]. Для квантово-химических расчетов комплексов бора [28—30] успешно используется гибридный трехпараметрический функционал B3LYP [31]. В настоящей работе и в [16, 17, 23—25] мы проводили расчеты с использованием функционала B3LYP. Это позволило исключить влияние функционала на электронные эффекты замещения.

В соответствии с расчетными данными проведен анализ закономерностей в УФЭ спектрах исследованных соединений, что стало основанием для отнесения полос. При сопоставлении экспериментальных значений энергий ионизации (ЭИ_{*i*}) с рассчитанными энергиями электронов ε_i применяли процедуру, аналогичную теореме Купманса (ЭИ_{*i*} = $-\varepsilon_i + \delta_i$), где δ_i — поправка к орбитальной энергии.

Полосы в ультрафиолетовых фотоэлектронных спектрах, соответствующие нескольким орбиталам, разложены на гауссианы. При разложении спектральных полос на гауссовы компоненты учитывали количество рассчитанных электронных уровней, энергетические интервалы между ними и близость значений сечений ионизации. За величины ЭИ_{*i*} приняты энергии максимумов гауссианов ЭИ_{*g*}.

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры соединений I—III и I⁺

Связь	I	II	III	I ⁺	Угол	I	II	III	I ⁺
	$R_{AB}, \text{Å}$					Величина угла, град.			
B—C	1,64	1,64	1,68	1,75	C—B—C	117	117	115	100
B—N	1,62	1,62	1,63	1,52	N1—B—N5	105	105	104	111
N1—C2	1,37	1,37	1,38	1,42	B—N1—C2	123	123	123	121
C2—N3	1,33	1,33	1,33	1,33	C2—N3—C4	122	122	122	123

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетные значения межатомных расстояний и углов между связями для I—III вместе с аналогичными данными для ионизованного комплекса I⁺ приведены в табл. 1.

Оптимизация геометрических параметров комплексов I и II в симметричной стартовой геометрии (группа симметрии C₂) привела к минимуму энергии при положении алкильных групп по обе стороны плоскости, перпендикулярной хелатному циклу. Структура III соответствует группе симметрии C_{2v}, а фенильные группы расположены, как в β-дикетонатном аналоге (C₆H₅)₂BAcас [32]. В ряду исследованных комплексов отсутствуют заметные отличия длин связей и валентных углов в хелатном цикле. Однако структурные параметры первой координационной сферы комплекса III незначительно отличаются от аналогичных характеристик соединений I и II (см. табл. 1).

В тексте и в таблицах индексами обозначена преимущественная локализация молекулярных орбиталей (МО) и эффективных зарядов: *a* — на лиганде C₁₀N₃H₈, *b* — на комплексообразователе F₂B, (C₂H₅)₂B, (C₃H₇)₂B, (C₆H₆)₂B. При классификации МО по типам симметрии для комплексов I, II и III использованы неприводимые представления группы C₂ и C_{2v} соответственно. Для BC₂-связывающих орбиталей (σ) соединений I и II используется локальная симметрия C_s относительно плоскости хелатного лиганда.

Приведенные в табл. 2 эффективные заряды и порядки связей B—N и B—C показывают влияние заместителей R на распределение электронной плотности и ковалентное связывание в ряду рассмотренных выше комплексов I—III, а также иона I⁺ и Ia (R=F). В приближении NBO суммарные отрицательные заряды на R₂ заметно превышают заряды на *a*. Но высокий отрицательный заряд двух атомов азота (−0,98...−0,99 *e*), обусловленный преимущественно карбонильными атомами углерода C2 и C4, определяет высокую степень ионности связей бора с лигандом *a*. Для соединений I—III и Ia наблюдаются близкие значения зарядов комплексообразователя +0,13...+0,14 *e*, а атомы азота забирают электронную плотность у атомов углерода C2 и C4 (+0,82 *e*), что обуславливает эффект поля для неподеленной электронной пары атома азота N3. В комплексе III порядки связей B—C меньше, а порядки связей B—N больше, чем в I и II. Замещение углеводородных групп в I—III на атомы фтора (комплекс Ia) приводит к увеличению порядков связей в первой координационной сфере на 20 % (см. табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Суммарные эффективные заряды NBO (e) комплексообразователя и хелатного лиганда, порядки связей первой координационной сферы в соединениях I—III, I⁺ и Ia

Соединение	Эффективный заряд			Порядки связей		Соединение	Эффективный заряд			Порядки связей	
	B	R ₂	A	B—N	B—C/B—F		B	R ₂	A	B—N	B—C/B—F
Ia	+1,14	−1,01	−0,13	0,80	1,16	II	+0,72	−0,58	−0,14	0,65	0,94
I ⁺	+0,83	+0,08	+0,09	0,88	0,72	III	+0,69	−0,57	−0,12	0,71	0,83
I	+0,71	−0,57	−0,14	0,65	0,96						

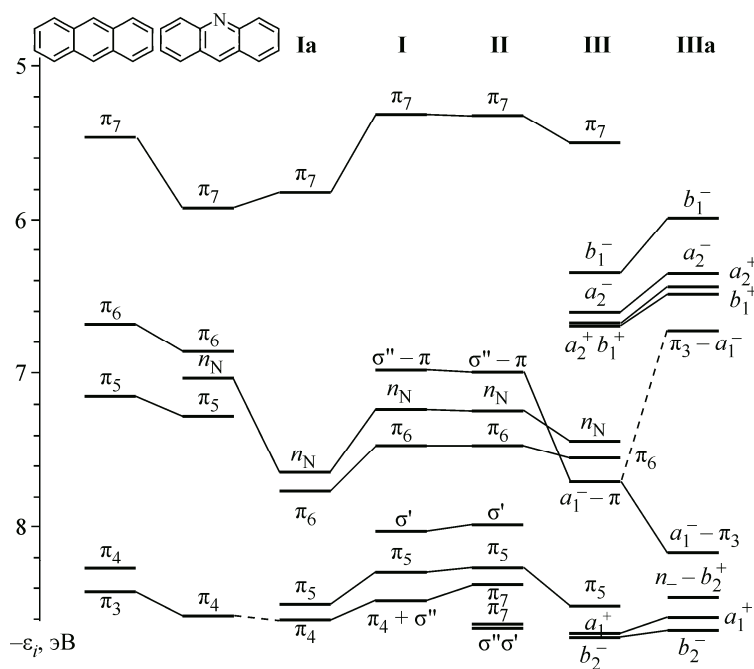


Рис. 1. Корреляционная диаграмма верхних занятых π - и σ -МО антрацена, акридина, **Ia**, **IIIa** и соединений **I—III**

В результате релаксации ядерного остова соединения **I**, вызванной удалением электрона с высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) π_7 , увеличиваются длины связей В—С и N1—C2 на 0,11 и 0,05 Å (см. табл. 1). Длины связей В—N уменьшаются на 0,10 Å. Из углов между связями наибольшие изменения претерпевают валентные углы в первой координационной сфере (см. табл. 1). Существенные изменения равновесных значений координат валентных и деформационных колебаний в ионе I^+ в соответствии с принципом Франка—Кондона вызывают превышение энергии вертикального перехода по сравнению с $\text{ЭИ}_{\text{ад}}$ на 0,44 эВ. Электронная релаксация в ионе приводит к снижению электронной плотности на всех атомах комплекса, но наибольшее изменение наблюдается для заместителей C_2H_5 (см. табл. 2).

Структуры **I—III** имеют π -систему, изоэлектронную молекуле антрацена. С целью определения влияния комплексообразователя на электронное строение комплексов проведен анализ изменений расчетных энергий электронов и характеров МО при переходе от антрацена и акридина к **Ia** и **I—III** (рис. 1, табл. 3). Для молекул антрацена, акридина, **Ia** и **I—III** характерно наличие семи заполненных π -орбиталей, а ВЗМО локализована на трех циклах (см. рис. 1 и 2). Эффект поля двух карбонильных атомов углерода (C2 и C4) в **Ia** и **I—III** приводит к стабилизации уровня n_{N} по сравнению с соответствующей величиной для молекулы акридина (см. рис. 1), что обуславливает увеличение интервала энергии между уровнями МО π_7 и n_{N} . Орбитали π_3 антрацена и π_4 акридина коррелируют с МО π_4 комплексов **Ia** и **I—II** (см. рис. 1). В отличие от комплекса **Ia**, для соединений **I—III** наблюдается смешивание π -орбиталей хелатного лиганда и псевдо- π -МО комплексообразователя σ'' и a_1^- (см. рис. 1, 2 и табл. 3).

Для комплексов **I** и **II** отсутствуют заметные отличия энергий и составов шести верхних заполненных МО (см. рис. 1, табл. 3). Однако при переходе от **I** к **II** увеличивается вклад орбиталей заместителя в ВЗМО-6 и дестабилизируются уровни ВЗМО-7 и ВЗМО-8 (см. рис. 1).

С целью определения влияния хелатного лиганда на энергии и составы МО проведен анализ изменений электронной структуры при переходе от соединения **III** к $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{VAcac}$ (**IIIa**) [32]. При классификации молекулярных орбиталей двух групп C_6H_5 в комплексах **III** (см. табл. 3) и **IIIa** использованы типы симметрии C_{2v} соединений **III** и **IIIa**, а также локальной симметрии заместителей C_6H_5 и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (табл. 4).

Т а б л и ц а 3

Характер и симметрия МО, локализация электронной плотности (%), экспериментальные и рассчитанные ЭИ (эВ) соединений **Ia** и **I—III**

Симметрия, характер (МО)	Вклады МО		$-\varepsilon_i$	ЭИ _g	δ_i
	<i>b</i>	<i>a</i>			
Соединение Ia					
ВЗМО, b_1 (π_7)	2	98	5,82	—	—
ВЗМО-1, a_1 (n_N)	0	100	7,64	—	—
ВЗМО-2, a_2 (π_6)	1	99	7,76	—	—
ВЗМО-3, a_2 (π_5)	8	92	8,51	—	—
ВЗМО-4, b_1 (π_4)	13	87	8,61	—	—
Соединение I					
ВЗМО, b (π_7)	9	91	5,31	7,11; 7,25	—
ВЗМО-1, b ($\sigma''-\pi$)	70	30	6,98	9,09	2,11
ВЗМО-2, a (n_N)	6	94	7,23	9,33	2,10
ВЗМО-3, a (π_6)	1	99	7,47	9,58	2,11
ВЗМО-4, a (σ')	76	24	8,02	10,07	2,05
ВЗМО-5, a (π_5)	8	92	8,30	10,26	1,96
ВЗМО-6, b ($\pi_4 + \sigma''$)	38	62	8,48	10,51	2,03
Соединение II					
ВЗМО, b (π_7)	8	92	5,33	7,05; 7,25	—
ВЗМО-1, b ($\sigma''-\pi$)	70	30	6,99	8,87	1,88
ВЗМО-2, a (n_N)	6	94	7,24	9,24	2,00
ВЗМО-3, a (π_6)	1	99	7,48	9,49	2,01
Соединение III					
ВЗМО, b_1 (π_7)	7	93	5,50	7,16; 7,34	—
ВЗМО-1, b_1 (b_1^-)	100	0	6,34	8,47	2,13
ВЗМО-2, a_2 (a_2^-)	99	1	6,60	8,67	2,07
ВЗМО-3, b_2 (a_2^+)	99	1	6,67	8,87	2,20
ВЗМО-4, a_1 (b_1^+)	95	5	6,68	8,88	2,20
ВЗМО-5, a_1 (n_N)	3	97	7,44	9,45	2,01
ВЗМО-6, a_2 (π_6)	5	95	7,55	9,56	2,01
ВЗМО-7, b_1 ($a_1^- - \pi$)	55	45	7,70	9,83	2,13

Т а б л и ц а 4

Корреляция симметрии МО бензола, фенильных групп — свободных и в составе соединений **III** и **IIIa**

C_6H_6, D_{6h}	C_6H_5, C_{2v}	$(C_6H_5)_2$	$(C_6H_5)_2BAA, C_{2v}$	C_6H_6, D_{6h}	C_6H_5, C_{2v}	$(C_6H_5)_2$	$(C_6H_5)_2BAA, C_{2v}$
$1e_{1g}(\pi)$	b_1	b_1^-	$b_1(b_1^-)^*$	$2e_{2g}(\sigma)$	a_1	a_1^-	$a_1(a_1^+)$
		b_1^+	$a_1(b_1^+)$			a_1^+	
	a_2	a_2^-	$a_2(a_2^-)$		b_2	b_2^-	$a_2(b_2^-)$
		a_2^+	$b_2(a_2^+)$			b_2^+	$b_2(b_2^+)$

* Знак + обозначает связывание между группами C_6H_5 , — — антисвязывание.

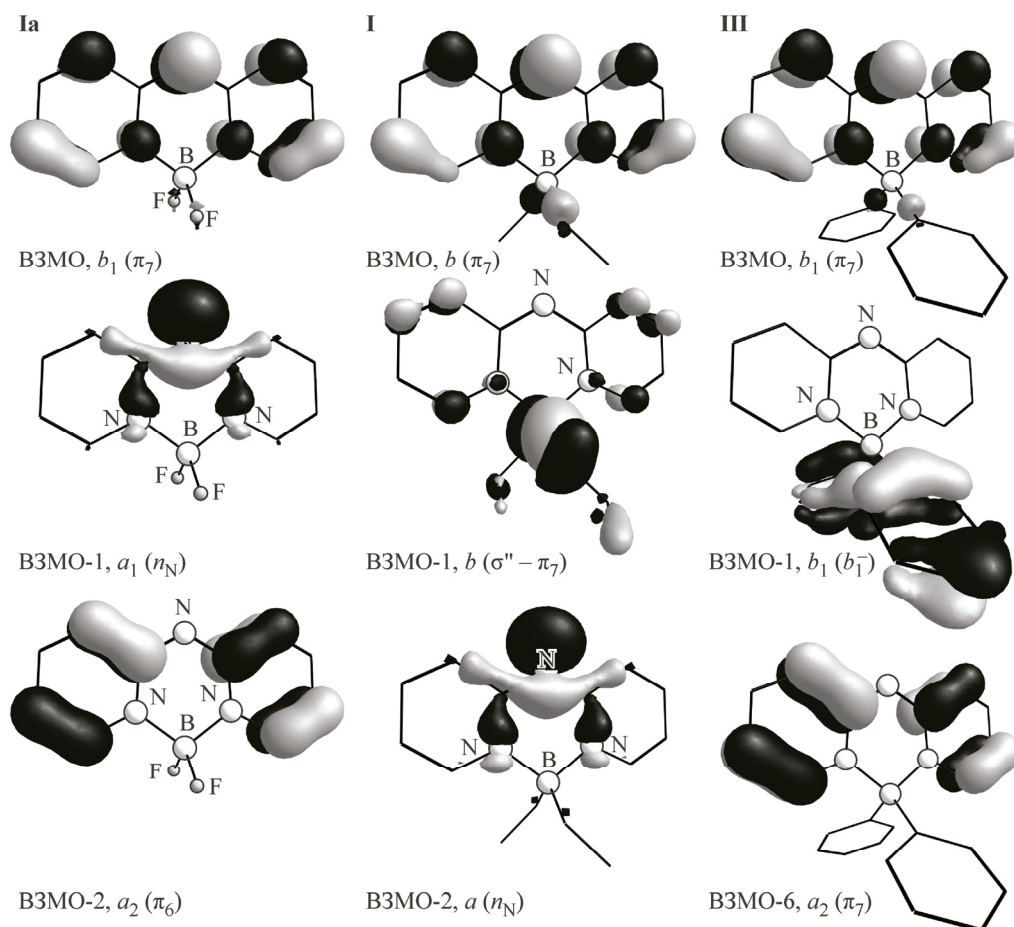


Рис. 2. Форма трех верхних заполненных молекулярных орбиталей комплексов **Ia**, **I** и **III**

Наличие фенильных групп у атома бора (комплекс **III**) приводит к стабилизации энергий МО хелатного лиганда на 0,1—0,2 эВ (см. рис. 1, табл. 3). Стабилизация энергии уровня $\sigma''-\pi$, локализованного преимущественно на фрагменте BC_2 , составляет 0,7 эВ.

В комплексе **III**, в отличие от **IIIa**, ВЗМО локализована преимущественно на хелатном лиганде (см. табл. 3, рис. 1). Четыре следующие орбитали фенильных групп в **III** коррелируют с четырьмя верхними заполненными орбиталями в **IIIa** (см. рис. 1, табл. 2), стабилизация энергий составляет 0,2—0,4 эВ, что можно объяснить влиянием МО π_3-a_1 в **IIIa** (см. рис. 1).

На рис. 3 приведены УФЭ спектры (толстые линии) соединений **I—III**, разложенные на гауссианы (тонкие линии). При нанесении орбитальных энергий (вертикальные линии) на экспериментальные спектры шкалу расчетных значений ϵ сдвигали относительно ЭИ на величину усредненного значения δ_{cp} . С целью определения влияния комплексообразователя на электронную структуру на рис. 3 представлены УФЭ спектры молекул антрацена и акридина. Для однозначной интерпретации УФЭ спектра **III** приведен соответствующий спектр **IIIa**.

Наличие тонкой структуры первых полос в УФЭ спектрах соединений **I—III**, имеющих π -систему изоэлектронную молекулам антрацена и акридина (на их спектрах наблюдается тонкая структура), обусловлено $C=C$ связывающей МО π_7 , локализованной на трех циклах (см. рис. 2 и 3). Значения ЭИ₁ при переходе от антрацена и акридина к **I—III** изменяются в соответствии с расчетными данными (см. рис. 1 и 3). Также наблюдается стабилизация экспериментальных энергий МО π_6 и π_5 при переходе от антрацена к акридину (см. рис. 3).

Вторая полоса в УФЭ спектрах соединений **I** и **II** вызвана процессами ионизации с трех электронных уровней (см. рис. 3, табл. 3). Третья полоса в спектре комплекса **I** соответствует

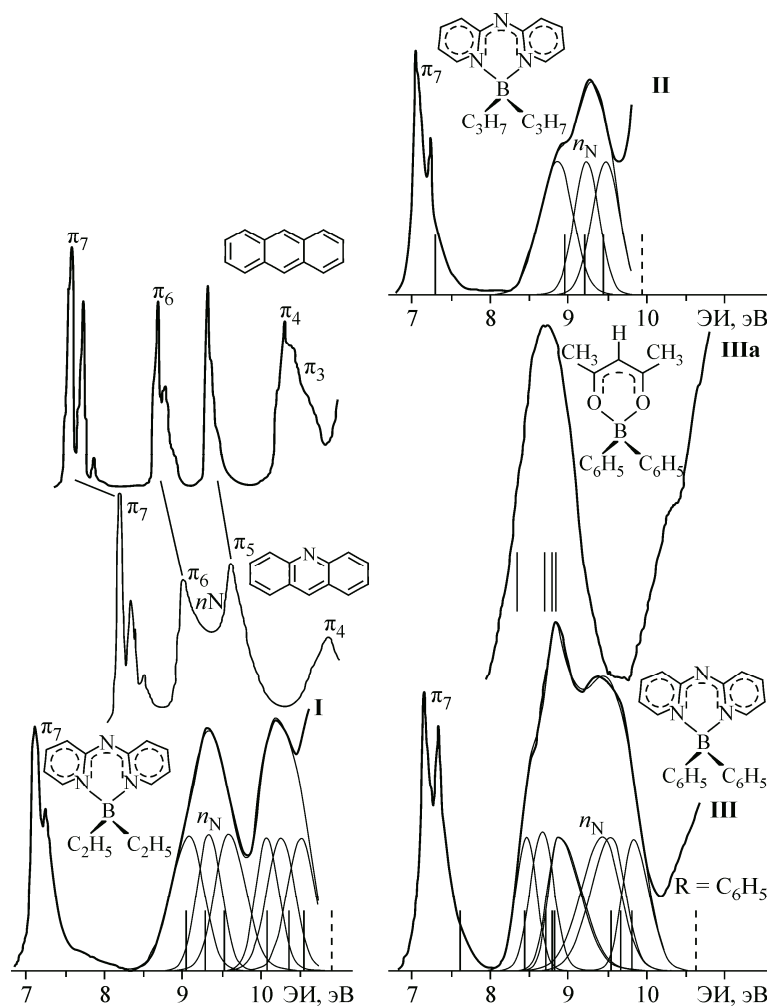


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры паров антрацена [34], акридина [35], соединений **I—III** и **IIIa** [32].
В соответствии с расчетными данными сопоставлены полосы в спектрах антрацена и акридина

трем орбиталям. Начало полосы в спектре **I** при 11 эВ соответствует МО σ'' (см. рис. 3, табл. 3). В спектре соединения **II** наблюдается плечо при 8,9 эВ, соответствующее орбитали $\sigma''-\pi$, а также отсутствует полоса при 10 эВ, начало которой обусловлено МО σ' .

Вторая полоса в спектре соединения **III** соответствует семи электронным уровням (см. рис. 3, табл. 3). Максимум спектра **III** при 8,9 эВ обусловлен процессами фотоионизации с орбиталей, локализованных преимущественно на фенильных группах. Энергия и интенсивность максимума спектра **III** при 8,9 эВ коррелируют с аналогичными параметрами первой полосы **IIIa**, соответствующей четырем орбиталям фенильных групп и одной МО хелатного цикла (см. рис. 3). Отрицательный заряд заместителей R_2 в комплексе **III**, равный $-0,57 e$ (см. табл. 2), хорошо согласуется с пониженными значениями ЭИ для π -электронов бензольных циклов относительно бензола и его замещенных [33]. Плечо в спектре **III** при 9,4 эВ обусловлено тремя МО. Область спектра **III** при 11 эВ (см. рис. 3) соответствует МО π_5 .

Для комплексов **I**, **II** и **III** максимальное отличие теоретических и экспериментальных энергий (вторая и третья полосы) с учетом средних дефектов Купманса 1,96, 2,06 и 2,11 эВ составляет 0,10 эВ (см. рис. 3, табл. 3). Расхождения теоретических ЭИ ($-\varepsilon_i + \delta_{cp}$) для высших занятых МО соединений **I—III** и экспериментальных ЭИ₁ можно объяснить значительной перестройкой электронной плотности при удалении электрона из ВЗМО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ВЗМО трех замещенных аза-бор-дипиридометена коррелируют с орбиталью π_7 антрацена и акридина, поэтому в УФЭ спектрах изученных соединений наблюдается тонкая структура первой полосы, обусловленная МО π_7 , локализованной на трех циклах. В отличие от комплекса дифторида бора, в ряду исследованных соединений наблюдается смешивание π -орбиталей хелатного лиганда и псевдо- π -МО комплексообразователя. Замещение этильных групп у атома бора на пропильные не приводит к заметным изменениям энергий и составов шести верхних заполненных МО. Бензольные циклы у атома бора стабилизируют уровни π -МО хелатного лиганда и псевдо- π -орбитали σ'' — π на 0,1—0,2 и 0,7 эВ соответственно. Для аза-бор-дипиридометена с фенильными группами у атома бора и его β -дикетонатного аналога отсутствует смешивание МО a_2 и b_1 бензольных циклов с π -орбиталями лиганда. В ряду исследованных комплексов максимальное расхождение экспериментальных и теоретических ЭИ для 16 электронных уровней составляет 0,10 эВ, что подтверждает достоверность расчетных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Gelfand N.A. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2016. – **120**. – P. 7361.
2. Giziroglu E., Nesrullajev A., Orhan N. // J. Mol. Struct. – 2014. – **1056**. – P. 246.
3. Flores-Parra A., Contreras R. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – **196**. – P. 85.
4. Tanaka K., Tamashima K., Nagai A. et al. // Macromolecules. – 2013. – **46**. – P. 2969.
5. Baker S.J., Akama T., Zhang Y.K. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2006. – **16**. – P. 5963.
6. Barbon S.M., Price J.T., Reinkeluers P.A., Gilroy J.B. // Inorg. Chem. – 2014. – **53**. – P. 10585.
7. Wang D., Liu R., Chen C. et al. // Dyes Pigm. – 2013. – **99**. – P. 240.
8. Gibbs J.H., Wang H., Bhupathiraju D.K. et al. // J. Organometallic Chem. – 2015. – **798**. – P. 209.
9. US patent № US 20120037890 A1, Okuda F., Ikeda K., Sado T., Ochi T., Tanabe Y., Sawano B. // Pyromethene-boron complex compounds and organic electroluminescent elements using same. I demit su Kosan Co., Lt d. 16.02.2012.
10. Singh S.P., Gayathri T. // Eur. J. Org. Chem. – 2014. – **22**. – P. 4689.
11. Papalia T., Siracusano G., Colao I. et al. // Dyes Pigm. – 2014. – **110**. – P. 67.
12. Gong D., Tian Y., Yang C. et al. // Biosensors and Bioelectronics. – 2016. – **85**. – P. 178.
13. Deng Y., Cheng Y.-Y., Liu H. et al. // Tetrahedron Lett. – 2014. – **55**. – P. 3792.
14. Karatay A., Miser M.C., Cui X. et al. // Dyes and Pigments. – 2015. – **122**. – P. 286.
15. Pakhomov A.A., Kononevich Y.N., Stukalova M.V. et al. // Tetrahedron Lett. – 2016. – **57**. – P. 979.
16. Tikhonov S.A., Vovna V.I. // J. Struct. Chem. – 2015. – **56**. – P. 446.
17. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Borisenko A.V. // J. Mol. Struct. – 2016. – **1115**. – P. 1.
18. Dorokhov V.A., Lavrinovich L.I., Shashkov A.S., Mikhailov B.M. // Bull. Academy Sci. USSR Division of Chemical Science. – 1981. – **30**. – P. 1097.
19. Gross E.K.U., Runge E., Heinonen O. Many Particle Theory. – Adam Hilger, 1992.
20. Economou E.N. Green's Functions in Quantum Physics. – New York: Springer, 1979.
21. Hamel S., Duffy P., Casida M.E., Salahub D.R. // J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. – 2002. – **123**. – P. 345.
22. Duffy P., Chong D.P., Casida M.E., Salahub D.R. // Phys. Rev. A. – 1994. – **50**. – P. 4707.
23. Vovna V.I., Tikhonov S.A., Kazachek M.V. et al. // J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. – 2013. – **189**. – P. 116.
24. Vovna V.I., Tikhonov S.A., Lvov I.B. et al. // J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. – 2014. – **197**. – P. 43.
25. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A. et al. // Int. J. Quant. Chem. – 2016. – **116**. – P. 325.
26. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
27. Basis Set Exchange. Version 1.2.2: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
28. Kazachek M.V., Svistunova I.V. // Spectrochim. Acta, Part A. – 2015. – **148**. – P. 60.
29. Kubota Y., Kasatani K., Takai H. et al. // Dalton Trans. – 2015. – **44**. – P. 3326.
30. Chang M.-C., Otten E. // Inorg. Chem. – 2015. – **54**. – P. 8656.
31. Becke A.D. // J. Chern. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
32. Tikhonov S.A., Lvov I.B., Vovna V.I. // Rus. J. Phys. Chem. B. – 2014. – **8**. – P. 626.
33. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. – М.: Наука, 1989.
34. Kajiwara T., Masuda S., Ohno K., Harada Y. // J. Chem. Soc. Perkin II. – 1988. – **4**. – P. 507.
35. Maier J.P., Muller J.-F. // Helv. Chim. Acta. – 1975. – **58**. – P. 1641.