

НЕОБЫЧНЫЕ МАКРОТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ ХЕЛАТЫ 3D-ЭЛЕМЕНТОВ
С 17-ЧЛЕННЫМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ
И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В РАМКАХ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ DFT¹

© 2020 г. О. В. Михайлов^{a, *}, Д. В. Чачков^b

^aКазанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

^bКазанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научный центр “Научно-исследовательский институт системных исследований РАН”, ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111 Россия

*e-mail: olegmkhly@gmail.com

Поступила в редакцию 08.02.2019 г.

После доработки 17.04.2019 г.

Принята к публикации 13.09.2019 г.

Методом DFT OPBE/TZVP рассчитаны молекулярные структуры макротетрациклических хелатов M(II) (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с 17-членным тетраденатным макроциклическим лигандом с (NNNN)-координацией донорных центров, содержащих 5-членный, 8-членный и два 6-членных хелатных цикла. Приведены значения важнейших длин связей, валентных и невалентных углов в образующихся комплексах. Рассчитаны значения стандартной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования этих соединений. Для всех комплексов характерна резко выраженная некомпланарность, причем как для хелатных узлов MN₄, так и для металлохелатных циклов. В каждом из этих комплексов 5-членный металлоцикл характеризуется относительно небольшим отклонением от компланарности, 8-членный – значительным, а 6-членные циклы занимают в этом отношении промежуточное положение, причем по степени отклонения от компланарности последние довольно сильно отличаются друг от друга.

Ключевые слова: молекулярная структура, 17-членный (NNNN)-донорноатомный лиганд, металлохелат, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044457X20010134

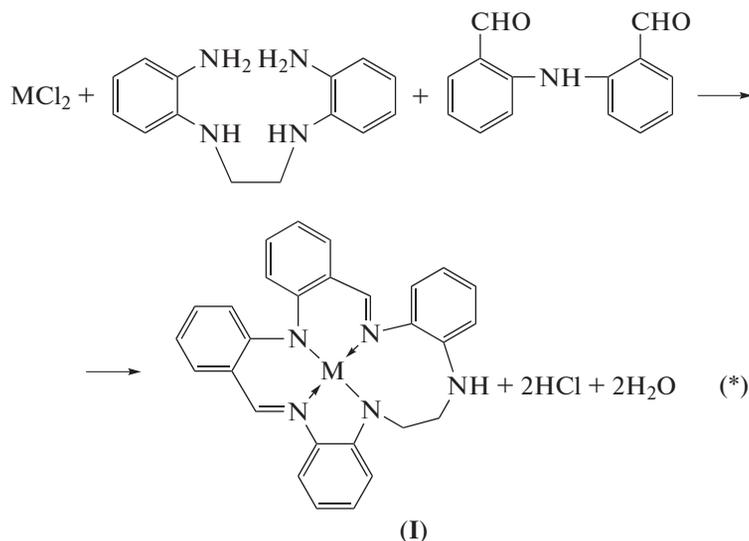
ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–5] методом функционала плотности DFT в варианте OPBE/TZVP проведен квантово-химический расчет параметров молекулярных структур ряда (5656)макротетрациклических металлохелатов M(II) 3d-элементов с 14-членными макроциклическими лигандами, образующимися в результате процессов темплатного синтеза (“самосборки”). Согласно [1–5], комплексы указанного типа, в которых 6-членные металлохелатные циклы имеют лишь один общий атом (M), обычно некомпланарны, а степень отклонения их хелатных узлов и хелатных циклов от компланарности в ряде случаев достигает нескольких десятков градусов. В связи с этим интересно, как будут вести себя в структурном отношении макротетрациклические металлохелаты с разными по числу

атомов металлоциклами, в которых 6-членные металлоциклы имеют по два общих атома и которые в рамках метода DFT не рассматривались. Примером таких металлохелатов могут служить координационные соединения общей формулы I с “жесткоструктурным” 17-членным (NNNN)-донорноатомным макроциклическим лигандом, которые, согласно [6, 7], могут образовываться при темплатном синтезе в системах MCl₂–1-амино-2-[(2-аминофенил)амино]этил}аминобензол–ди(2-формилфенил)амин (M = Cu, Zn) по брутто-схеме (1). Отметим, что в [6, 7] было констатировано образование лишь комплексов Cu(II) и Zn(II), возможность формирования в результате аналогичных реакций комплексов других ионов M(II) d-элементов не обсуждалась. В работах последних лет, посвященных структурной химии темплатных комплексов, сведений об этом нет. В связи с этим интересно осуществить квантово-химический расчет молекулярных

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0044457X20010134.

структур металлохелатов типа I с помощью популярного метода функционала плотности (DFT). Во-первых, чтобы оценить степень их отклонения от плоскостности; во-вторых, выяснить, могут ли существовать координационные соединения аналогичного состава и с другими ионами-комплексообразователями M(II) 3d-элементов: Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II). В-третьих, в работах [6, 7] предполагалось, что в этих металлохелатах реализуется донорно-акцепторная связь между атомом M и атомом азота “иминной” группировки NH, а в этих комплексах должны иметь место три сочлененных 5-членных и два сочлененных 6-членных цикла. Возможно, этот вывод сомнителен, так как, судя по структурной формуле I, расстояние между указанными атомами должно быть слишком большим для возникновения химической связи между ними. Рассмотрение этих моментов, а также детальное обсуждение специфики молекулярных структур металлохелатов типа I являются предметом настоящей статьи.



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для проведения квантово-химического расчета в настоящей работе, как и в [1–5], использовали метод функционала плотности (DFT), сочетающий стандартный расширенный валентно-расщепленный базис TZVP [8, 9] и негибридный функционал OPBE [10, 11], который, согласно [11–15], в случае комплексов 3d-элементов дает точное соотношение энергетической стабильности высокоспинового состояния по отношению к низкоспиновому состоянию и в то же время надежно характеризует ключевые геометрические параметры молекулярных структур рассматриваемых металлокомплексов. Расчеты проводили с использованием программы Gaussian09 [16]. Как и в [1–5], соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось расчетом вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели вещественные положительные значения частот. Для комплексов Mn(II) и Co(II) рассматривались спиновые мультиплетности 2, 4 и 6, для комплекса Fe(II) – мультиплетности 1, 3 и 5, для

комплексов Ni(II) и Zn(II) – мультиплетности 1 и 3, для комплекса Cu(II) – мультиплетности 2 и 4. Из оптимизированных при указанных мультиплетностях структур выбирали ту, которая обладала наименьшей энергией. Расчет параметров молекулярных структур при мультиплетностях, отличных от 1, всегда проводили неограниченным методом (UOPBE), при мультиплетности 1 – ограниченным методом (ROPBE). При мультиплетности 1 применяли вариант расчета неограниченным методом в сочетании с опцией GUESS=Mix; при этом результаты всегда были аналогичны результатам, полученным с использованием ограниченного метода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные с помощью метода DFT OPBE/TZVP важнейшие длины связей и валентные углы для комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) типа I с 17-членным (NNNN)тетраденатным макроциклическим лигандом приведены в табл. 1; более подробные сведения о параметрах молекулярных структур этих соединений даны в *Supplemental* к данной статье.

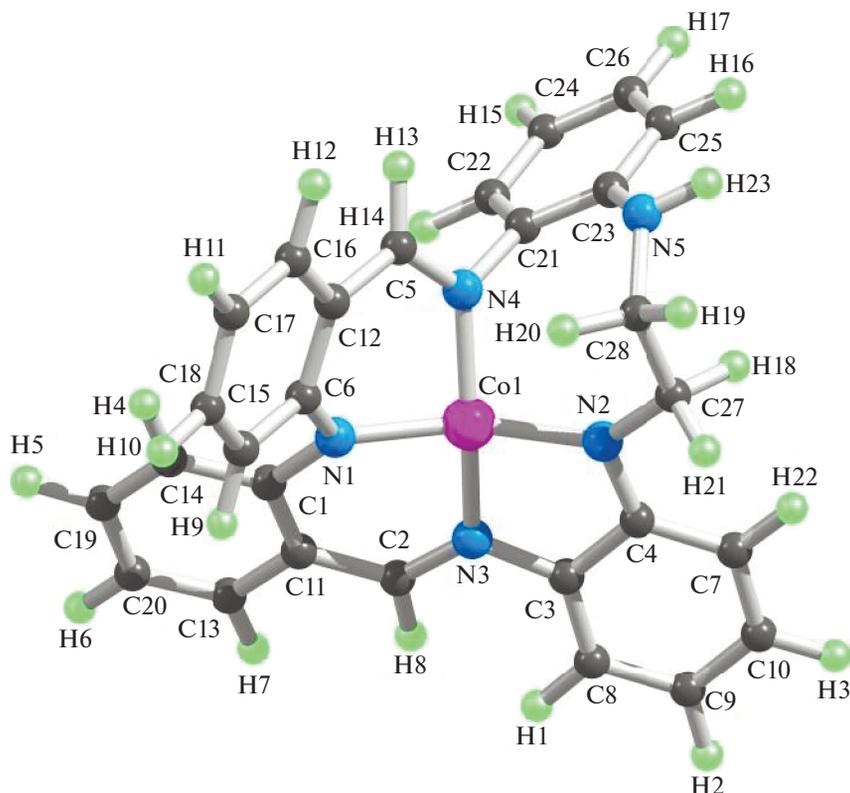


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса Co(II) типа I.

Молекулярные структуры этих комплексов внешне сходны друг с другом, примеры этих структур представлены на рис. 1–3. Как и ожидалось из общетеоретических соображений, расстояние между атомом М и атомом азота “иминной” группировки NH в этих комплексах, а именно M1 и N5, оказывается значительным и составляет 253.3 (Mn), 395.8 (Fe), 399.4 (Co), 402.9 (Ni), 393.0 (Cu) и 383.7 пм (Zn). Эти расстояния значительно больше, чем соответствующие длины связей M–N в любом из рассматриваемых нами хелатов, на основании чего можно сделать вывод об отсутствии химических связей между M(1) и N(5) в каждом из них. Таким образом, во всех металлохелатах типа I реализуются один 5-членный, два 6-членных и один 8-членный металлохелатные циклы, т.е. каждый из них является (5668)макротетрациклическим, а не (55566)макропентациклическим, как это было постулировано в [6, 7].

По представленным на рис. 1–3 молекулярным структурам этих комплексов отчетливо видно, что все они некомпланарны и асимметричны, т.е. не имеют даже одного элемента симметрии. Расчет электрических моментов диполя (μ) по методу ОРВЕ/TZVP дает для рассматриваемых соединений значения 3.78, 2.35, 1.99, 2.69, 2.43 и 3.28 ед. Дебая для комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) соответственно.

Они значительны, что естественно, если принять во внимание их асимметричность. Говоря о длинах связей в хелатном узле MN_4 , следует отметить, что в каждом из рассматриваемых комплексов они различны, и среди них нет ни одной пары равных друг другу. Отмеченное обстоятельство относится и к валентным углам между ними. При этом наиболее короткие связи M–N имеют место в комплексе Co(II), а наиболее длинные – в комплексе Mn(II); при переходе от Mn(II) к Co(II) они убывают, а от Co(II) к Zn(II) – возрастают (табл. 1). Самой короткой среди них, как правило, является связь M1–N2, где атом азота, входящий в состав 8-членного металлоцикла, связан со своими “соседями” лишь посредством одинарных связей, самой длинной – связь M1–N4, где атом азота также входит в состав указанного металлоцикла. Отметим, что в четырех металлохелатах из шести – в хелатах Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) – различие между длинами этих связей не превосходит 5 пм, тогда как в комплексах Mn(II) и Zn(II) оно существенно больше (>15 пм). Для остальных длин связей в рассматриваемых комплексах M(II) типа I можно констатировать, что влияние природы иона металла сказывается на них тем сильнее, чем ближе они расположены к металлохелатному узлу MN_4 . Это относится как к химическим связям между атомами в хелатных

Таблица 1. Длины связей, валентные и невалентные углы в комплексах M(II) типа I

M	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Длины связей в хелатном узле MN ₄ , пм						
(M1N1)	213.5	190.9	188.8	189.2	198.7	199.8
(M1N2)	203.2	190.9	186.6	190.6	196.1	196.7
(M1N3)	216.3	190.0	187.6	187.7	198.9	203.4
(M1N4)	218.9	190.3	188.3	188.5	200.9	211.9
Валентные углы в хелатном узле MN ₄ , град						
(N1M1N3)	80.4	91.8	92.5	92.0	90.7	93.8
(N3M1N2)	77.3	84.1	85.5	84.8	83.4	83.7
(N2M1N4)	123.8	101.9	98.9	99.6	106.6	107.1
(N4M1N1)	79.1	89.6	90.7	89.8	88.6	88.6
Сумма углов (VAS)	360.5	361.4	367.6	366.2	369.3	373.2
Невалентные углы в группировке N ₄ , град						
(N1N3N2)	95.0	89.8	88.9	90.8	90.2	87.1
(N3N2N4)	82.8	85.4	86.4	85.5	83.5	82.9
(N2N4N1)	74.1	82.6	83.4	84.6	80.5	77.6
(N4N1N3)	101.4	87.6	86.4	87.1	87.6	86.0
Сумма углов (NVAS)	353.3	345.4	345.1	348.0	341.8	333.6
Валентные углы в 5-членном хелатном цикле, град						
(M1N3C3)	113.4	114.1	113.4	113.9	112.3	110.6
(N3C3C4)	114.4	112.6	112.3	112.6	114.2	114.4
(C3C4N2)	116.7	115.6	115.3	115.5	117.3	118.5
(C4N2M1)	117.9	113.5	113.4	112.7	112.6	112.1
(N2M1N3)	77.3	84.1	85.5	84.8	83.4	83.7
Сумма углов (VAS ⁵)	539.7	539.9	539.9	539.5	539.8	539.3
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле 1, град						
(M1N1C1)	122.0	125.6	125.4	125.1	123.5	123.9
(N1C1C11)	121.7	120.5	120.9	120.4	121.5	122.5
(C1C11C2)	123.4	123.3	122.8	122.6	124.9	126.4
(C11C2N3)	124.7	125.7	125.5	126.1	126.1	126.2
(C2N3M1)	121.2	123.6	125.3	122.8	121.8	123.6
(N3M1N1)	80.4	91.8	92.5	92.0	90.7	93.8
Сумма углов (VAS ⁶¹)	693.4	710.5	712.4	709.0	708.6	716.4
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле 2, град						
(M1N1C6)	116.4	115.3	115.9	114.8	114.7	115.9
(N1C6C12)	121.2	121.4	121.4	121.3	121.4	120.8
(C6C12C5)	122.8	120.3	120.2	119.8	122.7	124.1
(C12C5N4)	124.8	121.4	122.1	112.6	124.3	125.2
(C5N4M1)	117.6	126.7	126.1	124.4	121.7	119.9
(N4M1N1)	79.1	89.6	90.7	89.8	88.6	88.6
Сумма углов (VAS ⁶²)	681.9	694.7	696.4	682.7	693.4	694.5
Валентные углы в 8-членном хелатном цикле, град						
(M1N2C27)	121.8	131.5	131.9	131.3	129.8	128.4
(N2C27C28)	108.9	116.4	116.6	115.4	113.9	113.7
(C27C28N5)	110.1	116.7	116.6	116.1	117.5	116.3
(C28N5C23)	115.1	125.4	123.0	121.5	126.6	132.1
(N5C23C21)	116.4	123.4	122.4	122.0	124.1	126.2
(C23C21N4)	117.4	120.9	120.2	120.4	121.6	121.6
(C21N4M1)	121.2	114.7	117.3	118.9	119.7	120.7
(N4M1N2)	123.8	101.9	98.9	99.6	106.6	107.1
Сумма углов (VAS ⁸)	934.7	950.9	946.9	945.2	959.8	966.1

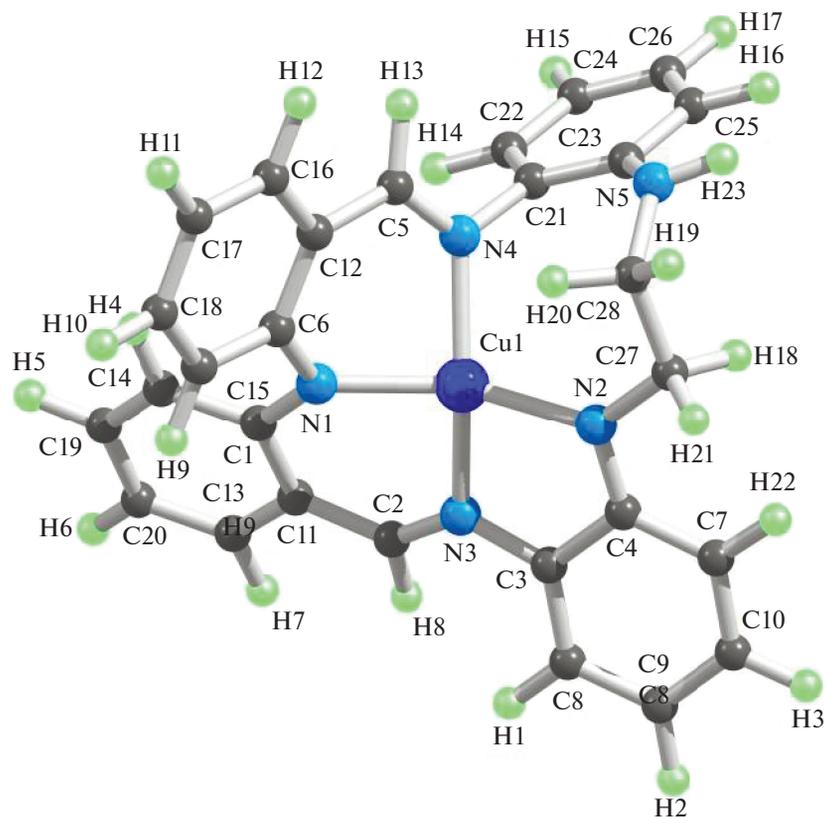


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса Cu(II) типа I.

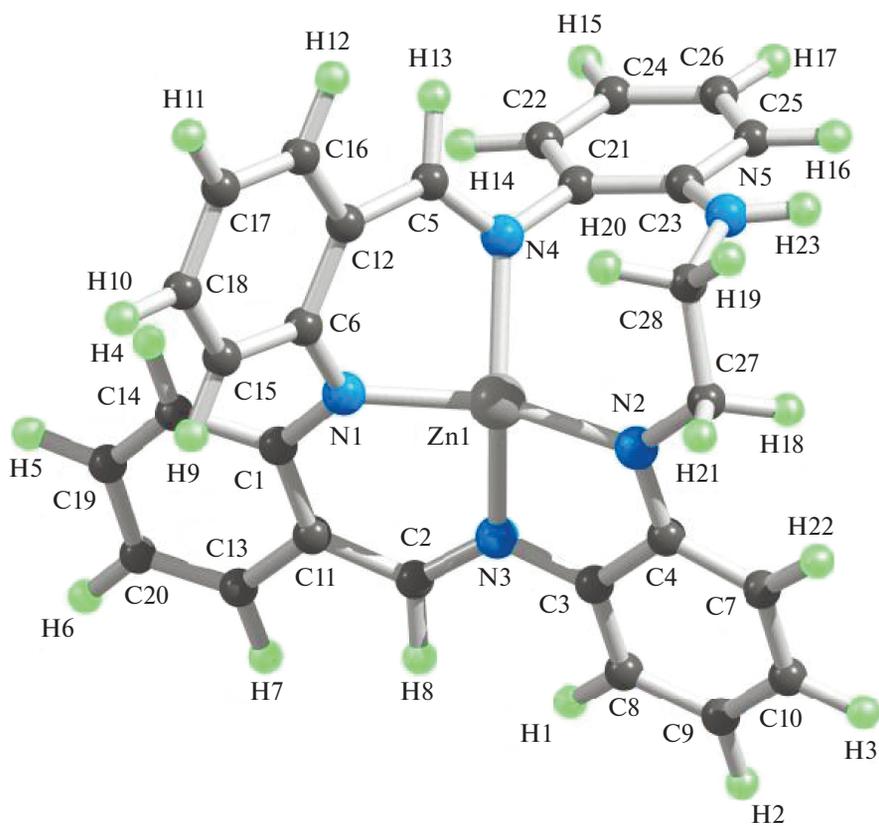


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса Zn(II) типа I.

циклах, так и к связям вне этих циклов. При этом наименее зависимыми от природы комплексообразователя $M(II)$ оказываются связи $C-C$ и $C=C$ в 6-членных “фениленовых кольцах”, находящихся на “периферии” молекулярных структур (см. *Supplemental*), что, впрочем, является вполне прогнозируемым фактом.

На основании представленных в табл. 1 данных можно сделать вывод, что для всех перечисленных выше $M(II)$ имеет место псевдотетраэдрическая координация донорных центров лиганда относительно M с незначительным отклонением хелатного узла MN_4 от компланарности, так как сумма валентных углов ($N1M1N2$), ($N2M1N3$), ($N3M1N4$) и ($N4M1N1$) (**VAS**) в нем составляет 360.5° (Mn), 361.4° (Fe), 367.6° (Co), 366.2° (Ni), 369.3° (Cu) и 373.2° (Zn). Некомпланарна и группировка из четырех донорных атомов азота, причем степень отклонения суммы внутренних (невалентных) углов ($NVAS$), а именно ($N1N2N3$), ($N2N3N4$), ($N3N4N1$) и ($N4N1N2$), от значения 360.0° более значительна, чем **VAS** (табл. 1). При этом как среди валентных углов в хелатном узле MN_4 , так и среди невалентных углов в группировке N_4 не обнаруживается ни одной пары углов, равных между собой. Характеризуя металлохелатные циклы, входящие в состав комплексов типа I, отметим следующее. 5-Членные металлохелатные циклы обладают относительно малым отклонением от компланарности (суммы валентных углов VAS^5 отличаются от суммы внутренних углов в плоском пятиугольнике (540°) менее чем на 1°). Некомпланарность 6-членных металлохелатных циклов заметно больше, причем тот из них, кто стыкуется с 8-членным металлоциклом, в любом из рассматриваемых нами хелатов имеет большую некомпланарность, чем тот, кто стыкуется с 5-членным циклом. Отклонения от компланарности для них находятся в диапазонах $13.5^\circ-39^\circ$ и $3.5^\circ-27^\circ$ соответственно. Еще более значительной является некомпланарность 8-членных циклов, отклонение суммы внутренних углов в которых от суммы внутренних углов в плоском восьмиугольнике (1080°) в каждом изучаемом металлохелате превосходит 100° . Неудивительно, что ни в одном из этих металлоциклов не имеется ни одной пары углов, равных между собой. (Такой вывод *a priori* следует из самой структурной формулы комплексов типа I). Аналогичное несовпадение имеет место и для валентных углов вне хелатных циклов (см. *Supplemental*).

Согласно полученным расчетным данным, основным состоянием комплекса $Mn(II)$ является спиновый секстет, так что он принадлежит к категории высокоспиновых комплексов. Это единственный высокоспиновый комплекс среди рассматриваемых металлохелатов $M(II)$ типа I. Все остальные либо низкоспиновые (в случае хелатов

$Co(II)$ и $Cu(II)$ основным состоянием является спиновый дублет, в случае хелатов $Ni(II)$ и $Zn(II)$ – спиновый синглет), либо промежуточные по спиновой мультиплетности между низкоспиновыми и высокоспиновыми комплексами (в случае хелата $Fe(II)$, где основным состоянием является спиновый триплет). Различие в энергиях структур со спиновой мультиплетностью, отличной от мультиплетности основного состояния (дублетной в случае $Mn(II)$, квинтетной в случае $Fe(II)$, квартетной – $Co(II)$, триплетной – $Ni(II)$, квартетной – $Cu(II)$ и триплетной – $Zn(II)$), как правило, довольно велико (19.8, 17.5, 43.3, 51.9, 132.6 и 118.4 кДж/моль соответственно), так что спин-кроссовер для рассматриваемых металлохелатов едва ли может иметь место.

Значения ключевых термодинамических параметров рассматриваемых нами металлохелатов – стандартных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса их образования $\Delta H_{f,298}^0$, $S_{f,298}^0$ и $\Delta G_{f,298}^0$ для всех рассматриваемых нами хелатов положительны (см. *Supplemental*), что свидетельствует о невозможности их образования из отдельных элементов. Однако все они, согласно данным нашего расчета, способны к самостоятельному существованию. Если, по данным [6, 7], в эксперименте получаются комплексы $Cu(II)$ и $Zn(II)$, для которых значения стандартной энергии Гиббса $\Delta G_{f,298}^0$ наиболее значительны по сравнению с величиной этого параметра для комплексов других $M(II)$, то можно надеяться, что в соответствующих условиях удастся получить и другие металлохелаты формулы I. С использованием этих значений, а также значений $\Delta H_{f,298}^0$, $S_{f,298}^0$ и $\Delta G_{f,298}^0$ в газовой фазе для остальных участников реакции (1) (см. *Supplemental*) были рассчитаны стандартные энтальпии ΔH_{298}^0 , энтропии ΔS_{298}^0 и энергии Гиббса ΔG_{298}^0 указанной реакции для различных MCl_2 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$). Соответствующие данные представлены в табл. 2, из которых видно, что значения ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 весьма существенно зависят от природы иона $3d$ -элемента $M(II)$, причем наибольшее значение как той, так и другой величины имеет место для $M = Zn$, для которого реакция (1) в газовой фазе при стандартных условиях оказывается термодинамически запрещенной. Однако, как уже упоминалось выше, согласно данным [6, 7], реакцию (1) экспериментально наблюдали при комплексообразовании в растворе в случае $Cu(II)$ и $Zn(II)$. Поскольку реакция отмечена именно для $M = Zn$, в растворе она должна иметь место и для остальных рассматриваемых здесь $M(II)$, так как значения ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 не только существенно меньше, чем для $M = Zn$, но и в большинстве случаев отрицательны, тогда как

Таблица 2. Стандартные термодинамические параметры реакции (1) для различных М(II) в газовой фазе

М	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔS_{298}^0 , Дж/К	ΔG_{298}^0 , кДж
Mn	81.2	102.6	44.2
Fe	31.0	130.9	-1.8
Co	-39.6	110.5	-70.1
Ni	-64.1	124.6	-93.5
Cu	11.0	99.3	-27.9
Zn	106.8	146.2	63.4

для М = Zn они положительны. В специфических условиях комплексообразования в организирующих системах на основе металлокомплексных желатин-иммобилизованных матричных систем, когда имеет место предварительное снижение энтропии [17–20], такой процесс представляется еще более вероятным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все рассмотренные макроциклические металлохелаты М(II) (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) типа I являются некомпланарными со значительным отклонением от компланарности как хелатного узла MN_4 , так и отдельно взятых металлохелатных циклов. При этом наибольшей степенью некомпланарности отличаются 8-членные металлоциклы, а наименьшей – 5-членные, 6-членные занимают промежуточное положение и степень некомпланарности последних весьма различна. Степень отклонения от компланарности как входящих в состав хелатов I металлохелатных циклов, так и макроцикла в целом, для 3d-элементов существенно различается, что свидетельствует о сильно выраженной зависимости этого параметра от природы М(II). Большинство этих комплексов низкоспиновые; исключение составляют лишь хелаты Mn(II) и Fe(II). Как следует из расчетов значений ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 для реакции (1), практически все они вполне могут быть получены в эксперименте при комплексообразовании как в растворе, так и в газовой фазе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Все квантово-химические расчеты были проведены в Казанском отделении Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиале Федерального государственного учреждения “Федеральный научный центр “Научно-исследовательский институт системных исследований РАН” (<http://kbjssc.knc.ru>), которому авторы выражают свою искреннюю признательность за оказанную техническую поддержку.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая статья подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 4.5784.2017/8.9 на 2017–2019 гг. Вклад Д.В. Чачкова финансировался также в рамках государственного задания Федерального научного центра “Научно-исследовательского института системных исследований РАН”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов с какими-либо физическими или юридическими лицами.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица. Длины связей, валентные и невалентные углы в комплексах М(II) типа I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 2. P. 174. [*Чачков Д.В., Михайлов О.В.* // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 209.] <https://doi.org/10.1134/S0036023613020186>
2. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. № 3–4. P. 271.
3. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 9. P. 1117. [*Чачков Д.В., Михайлов О.В.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1225.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615090065>
4. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 1354. [*Михайлов О.В., Чачков Д.В.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1479.] <https://doi.org/10.1134/S003602361511011X> <https://doi.org/10.7868/S0044457X15110112>
5. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // *Macroheterocycles*. 2016. V. 9. № 3. P. 268. <https://doi.org/10.6060/mhc160211m>
6. *Гэрбэлэу Н.В., Арион В.Б.* Темплатный синтез макроциклических соединений. Кишинев: Штиинца, 1990. С. 98.
7. *Black D.St.C., Rothnie N.E.* // *Austral. J. Chem.* 1983. V. 36. № 12. P. 2395. <https://doi.org/10.1071/CH9832395>
8. *Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 4. P. 2571. <https://doi.org/10.1063/1.463096>
9. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 8. P. 5829. <https://doi.org/10.1063/1.467146>
10. *Hoe W.-M., Cohen A., Handy N.C.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 341. № 1. P. 319. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4)
11. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

12. *Paulsen H., Duelund L., Winkler H. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 9. P. 2201.
<https://doi.org/10.1021/ic000954q>
13. *Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 25. P. 5479.
<https://doi.org/10.1021/jp049043i>
14. *Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // Mol. Phys. 2004. V. 102. № 23. P. 2467.
<https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>
15. *Swart M.* // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 1. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>
16. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
17. *Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A. et al.* // Transition. Met. Chem. 2005. V. 30. № 3. P. 299.
<https://doi.org/10.1007/s11243-004-4577-7>
18. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 408. № 1. P. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.09.003>
19. *Mikhailov O.V.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. № 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.014>
20. *Mikhailov O.V.* // Revs. Inorg. Chem. 2017. V. 37. № 2. P. 71.
<https://doi.org/10.1515/revic-2017-0003>