

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ $M(III)$ $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ
С ПОРФИРАЗИНОМ И ФТОРИД-АНИОНОМ МЕТОДОМ DFT

© 2020 г. О. В. Михайлов^а, *, Д. В. Чачков^б

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

^бКазанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал ФГУ ФНЦ
“Научно-исследовательский институт системных исследований РАН”,
ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111 Россия

*e-mail: olegmkhly@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2019 г.

После доработки 09.12.2019 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

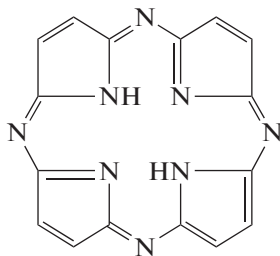
Методом DFT OPBE/TZVP осуществлен расчет молекулярных структур гетеролигандных (6666)макротетрациклических хелатов $M(III)$ ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) с (NNNN)-донорно-атомным лигандом – порфиразином и F^- -анионом. Приведены значения важнейших длин связей, валентных и невалентных углов в образующихся комплексах. Рассчитаны значения стандартной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования этих соединений. Отмечено, что все эти комплексы обладают структурой слегка искаженной тетрагональной пирамиды, где комплексообразователь $M(III)$ в той или иной степени приподнят над ее основанием, которое составляют донорные атомы азота. Характерно, что все 6-членные металлохелатные циклы в каждом из этих металлохелатов идентичны друг другу по сумме входящих в них валентных углов и по их ассортименту.

Ключевые слова: металлохелат, молекулярная структура, метод DFT, порфиразин, фторид-анион

DOI: 10.31857/S0044457X20060112

ВВЕДЕНИЕ

Порфиразин **I** является одним из простейших (NNNN)-донорно-атомных макротетрациклических лигандов и может считаться “ядром” более сложных органических соединений – фталоцианина и его производных, имеющих практическое применение в различных отраслях науки и техники.

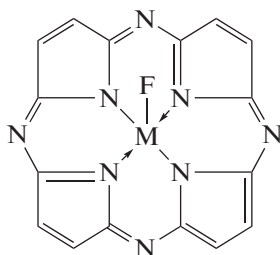


I

Обладая четырьмя донорными атомами азота, он может образовывать весьма устойчивые координационные соединения со многими ионами p -, d - и f -элементов в различных состояниях окисления: как низких, так и высоких [1–5]. Общее ко-

личество работ, посвященных данному макроциклическому лиганду и его производным, очень велико [1–5]. В значительном числе этих публикаций рассматривались гетеролигандные тетрагонально-пирамидальные или тетрагонально-бипирамидальные металлохелаты, содержащие различные порфирины, порфиразины и/или фталоцианины, донорные атомы N которых располагаются по вершинам плоского четырехугольника (чаще всего квадрата, ромба или прямоугольника), и один или два монодентатных ацидолиганда, в частности галогенид-ионы, располагающиеся в вершинах тетрагональной пирамиды (при КЧ = 5) или бипирамиды (при КЧ = 6) [5]. В то же время в литературе по металлмакроциклическим соединениям практически отсутствуют сведения о гетеролигандных макроциклических комплексах, в состав которых наряду с различными порфиринами, порфиразинами и фталоцианинами входят фторид-анионы. Информация об этих комплексах присутствует в немногих публикациях [6–10] и относится к комплексам $Cr(III)$ [6], $Fe(III)$, $Fe(IV)$ [7] и $Nb(V)$ [8–10]. В связи с этим интересно произвести квантово-хи-

мический расчет молекулярных структур гетеролигандных металлохелатов с дважды депротонированной формой порфиразина **I** и фторид-анионом общей формулы **II** ($M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$)



II

с помощью метода функционала плотности (DFT), результаты которого, во-первых, могли бы способствовать ликвидации вышеуказанного “белого пятна” в современной координационной химии порфиринов и фталоцианинов, имеющих важное практическое значение, а во-вторых, расширить наши представления о специфике координации “аксиальных” лигандов вообще и галогенидных в частности к комплексообразователю $M(\text{III})$. Этому и будет посвящена настоящая статья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения квантово-химического расчета в данной работе, как и ранее [11–15], использовали метод функционала плотности DFT OPBE/TZVP со стандартным расширенным базисом TZVP [16, 17] и функционалом OPBE [18, 19], который, согласно данным [19–23], в случае комплексов $3d$ -элементов дает точное соотношение между энергиями состояний с различной спиновой мультиплетностью и надежно характеризует важнейшие параметры их молекулярных структур. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось расчетом вторых производных энергии по координатам атомов. Все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели только вещественные положительные значения частот. Для комплексов $\text{Ti}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ рассматривали спиновые мультиплетности 2, 4 и 6, для комплексов $\text{V}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$ — мультиплетности 1, 3 и 5, для комплексов $\text{Sc}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{III})$ — мультиплетности 1 и 3, для комплекса $\text{Ni}(\text{II})$ — мультиплетности 2 и 4. Из структур, оптимизированных при указанных мультиплетностях, 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 мультиплетно-

сти 1 применяли вариант расчета неограниченным методом в сочетании с опцией GUESS = Mix. Полученные результаты всегда были аналогичны результатам, получаемым с использованием ограниченного метода. Устойчивость тех или иных структур проверяли расчетом силовых производных (гармонических частот). Расчеты проводили с использованием пакета программ Gaussian09 [24], визуализацию данных осуществляли посредством программы ChemCraft (Version 1.8). Во всех случаях проводили проверку волновых функций полученных оптимизированных молекулярных структур соответствующих металлокомплексов на стабильность по стандартной процедуре STABLE = OPT. Согласно результатам этой проверки, все волновые функции соответствовали указанному критерию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным расчетным данным, основным состоянием комплексов $\text{Sc}(\text{III})$ ($3p^6 3d^0$), $\text{Ti}(\text{III})$ ($3d^1$), $\text{V}(\text{III})$ ($3d^2$) и $\text{Cr}(\text{III})$ ($3d^3$) в соответствии с теоретическими ожиданиями являются спиновый синглет, дублет, триплет и кватер соответственно. Для остальных рассматриваемых ионов $M(\text{III})$, электронные конфигурации каждого из которых допускают возможность реализации по крайней мере двух различных значений спиновых мультиплетностей основного состояния, в качестве таковых реализуются спиновый синглет [$\text{Co}(\text{III})$ ($3d^6$), $\text{Cu}(\text{III})$ ($3d^8$)], дублет [$\text{Fe}(\text{III})$ ($3d^5$), $\text{Ni}(\text{III})$ ($3d^7$)] и триплет [$\text{Mn}(\text{III})$ ($3d^4$)]. Как следует из приведенных данных, каждый из пяти последних комплексов принадлежит к числу низкоспиновых комплексов. Для большинства рассматриваемых металлохелатов отмечается значительная “энергетическая дистанция” между основным и ближайшим по энергии возбужденным состоянием с отличной от основного состояния спиновой мультиплетностью (триплетной в случае $\text{Sc}(\text{III})$, кватерной в случае $\text{Ti}(\text{III})$, синглетной — $\text{V}(\text{III})$, дублетной — $\text{Cr}(\text{III})$, квинтетной — $\text{Mn}(\text{III})$, секстетной — $\text{Fe}(\text{III})$, триплетной — $\text{Co}(\text{III})$, кватерной — $\text{Ni}(\text{III})$, триплетной — $\text{Cu}(\text{III})$), которая, согласно данным нашего расчета, составляет 139.7, 127.0, 61.2, 158.5, 31.3, 48.3, 1.7, 40.1 и 138.5 кДж/моль соответственно. С учетом этих данных можно утверждать, что феномен спин-кроссовера может иметь место лишь в случае комплекса $\text{Co}(\text{III})$, где вышеуказанная “дистанция” составляет <2.0 кДж/моль.

Рассчитанные с помощью метода DFT OPBE/TZVP важнейшие длины связей и валентные углы для гетеролигандных комплексов $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Ti}(\text{III})$, $\text{V}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{III})$ типа **II** с порфиразином и F^- -анионом приведены в табл. 1. Видно, что длины связей (d) между атомами M и N в хелат-

ном узле MN_4 : ($M1N1$), ($M1N2$), ($M1N3$) и ($M1N4$), в ряду $Sc-Co$ в целом уменьшаются, тогда как в ряду $Co-Cu$, напротив, возрастают. Такая же динамика изменения длин связей металл-азот наблюдается для комплексов $M(II)$ этих $3d$ -элементов с порфиразином и фталоцианином (табл. S1). В четырех из девяти рассматриваемых комплексов ($Sc(III)$, $Cr(III)$, $Mn(III)$ и $Co(III)$) все указанные длины связей в хелатном узле одинаковые, в остальных пяти они попарно различаются между собой: $d(M1N1) = d(M1N3)$, $d(M1N2) = d(M1N4)$.

Отмеченное различие в длинах связей $3d$ -элемент-азот в разных комплексах может колебаться от 0.2 пм (в комплексе $Ti(III)$) до ≈ 5 пм (в комплексе $Cu(III)$). При этом в комплексах $Ti(III)$ и $V(III)$ $d(M1N1) > d(M1N2)$, тогда как в комплексах $Fe(III)$, $Ni(III)$ и $Cu(III)$ имеет место обратное соотношение. Длина связи ($M1F1$) при переходе от Sc к Cu изменяется по более сложному закону: в ряду $Sc-V$ она уменьшается, при переходе к Cr немного возрастает, у Fe вновь уменьшается, а затем возрастает, достигая своего максимума в комплексе $Cu(III)$ (табл. 1). Для остальных длин связей в рассматриваемых комплексах $M(III)$ типа II можно констатировать, что влияние природы иона $3d$ -элемента на них сказывается тем сильнее, чем ближе эти связи к металлохелатному узлу MN_4 , что является ожидаемым феноменом (табл. S1).

Исходя из представленных в табл. 1 данных, для всех перечисленных выше $M(III)$ имеет место тетрагонально-пирамидальная координация донорных центров порфиразина относительно M , поскольку сумма валентных углов ($N1M1N2$), ($N2M1N3$), ($N3M1N4$) и ($N4M1N1$) (VAS) в нем составляет 322.4° (Sc), 340.8° (Ti), 345.2° (V), 354.0° (Cr), 354.4° (Mn), 356.8° (Fe), 358.4° (Co), 358.4° (Ni) и 357.6° (Cu). Видно, что в ряду $Sc-Ni$ имеет место рост вышеуказанной суммы и, соответственно, снижение степени “пирамидальности” хелатного узла (иначе говоря, его некомпланарности); при переходе от Ni к Cu наблюдается небольшое увеличение данного параметра. Некомпланарность группировки из четырех атомов азота хелатного узла выражена в значительно меньшей степени — отклонение суммы четырех невалентных углов, образованных атомами азота, от 360° не превышает 0.6° , а в комплексах $Sc(III)$, $Cr(III)$, $Mn(III)$, $Co(III)$ отсутствует (табл. 1). Заслуживает внимания то обстоятельство, что в хелатном узле MN_4 всех рассматриваемых металлохелатов валентные углы (NMN) равны между собой (хотя в большинстве случаев они $< 90^\circ$), тогда как в группировке атомов N_4 такое полное равенство углов наблюдается только в комплексах, где хелатный узел является строго плоским. Входящие в состав каждого из таких координационных соединений 5-членные циклы, содержащие один атом азота и четыре атома углерода,

идеально плоские (суммы валентных углов VAS^5 в каждом из них в точности совпадают с суммой внутренних углов в плоском пятиугольнике (540°)) и совершенно идентичны друг другу по наборам внутренних углов. Аналогичная идентичность наблюдается и для 6-членных металлохелатных циклов, однако в отличие от 5-членных циклов ни в одном из рассматриваемых здесь комплексов они не являются строго компланарными (отклонение суммы внутренних углов в них от суммы внутренних углов в плоском шестиугольнике (720°)) варьируется от 0.8° в комплексе $Co(III)$ до 10.5° в комплексе $Sc(III)$ (табл. 1). Поскольку металлохелатный узел MN_4 ни в одном из этих металлокомплексов не является строго плоским, можно ожидать, что и валентные углы, образованные атомами F , M и любым из атомов N , входящих в состав хелатного узла, будут в той или иной степени отличаться от 90° . При этом в трех из девяти изучаемых комплексов, а именно $Sc(III)$, $Cr(III)$ и $Mn(III)$, эти четыре угла равны между собой, тогда как в остальных шести комплексах имеет место лишь попарное их равенство, различие в величинах которых может превышать 4° (табл. 1).

Молекулярные структуры этих комплексов внешне незначительно отличаются друг от друга, но заметно выражена их “пирамидальность” (рис. 1–3). Расчет электрических моментов диполя рассматриваемых соединений (μ) по методу OPBE/TZVP дает для комплекса $Sc(III)$ значение 2.48 ед. Дебая, для комплекса $Ti(III)$ — 1.34, $V(III)$ — 1.73, $Cr(III)$ — 2.63, $Mn(III)$ — 2.19, $Fe(III)$ — 2.67, $Co(III)$ — 2.67, $Ni(III)$ — 3.47 и $Cu(III)$ — 4.66 ед. Дебая. Большие значения расчетной величины μ объясняются отсутствием центра симметрии в любом из рассматриваемых комплексов. Что характерно, никакой корреляции между величинами μ и величинами углов (FMN), равно как и величинами других ключевых валентных углов в этих металлокомплексах, не просматривается. Такой корреляции не отмечено и между “традиционными” параметрами ионов $M(III)$ (ионными радиусами, энергиями ионизации, типичными значениями координационных чисел комплексообразователя $M(III)$ и т.п.) и представленными в табл. 1 структурными параметрами рассматриваемых нами металлохелатов. Скорее всего, трактовку этих данных следует искать именно в специфике волновых функций, описывающих основное (а возможно, и возбужденное) состояние соответствующих $M(III)$.

Значения ключевых термодинамических параметров рассматриваемых металлохелатов — стандартных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса их образования ($\Delta H_{f,298}^0$, $S_{f,298}^0$ и $\Delta G_{f,298}^0$) представлены в табл. S2. Величины $\Delta H_{f,298}^0$ и $\Delta G_{f,298}^0$ в основном положительны, что свидетельствует о невоз-

Таблица 1. Длины связей, валентные и невалентные углы в комплексах М(III) с порфиразином и фторид-анионом типа II

Связь, угол	Комплекс								
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Длины связей в хелатном узле MN_4 , пм									
(M1N1)	214.5	201.5	200.1	196.6	193.7	190.7	189.8	190.3	190.9
(M1N2)	214.5	201.3	198.1	196.6	193.7	191.2	189.8	190.9	195.5
(M1N3)	214.5	201.5	200.1	196.6	193.7	190.7	189.8	190.3	190.9
(M1N4)	214.5	201.3	198.1	196.6	193.7	191.2	189.8	190.9	195.5
Длины связей M–F, пм									
(M1F1)	186.1	177.4	175.0	177.9	174.0	175.2	179.0	193.0	201.6
Валентные углы в хелатном узле MN_4 , град									
(N1M1N4)	80.6	85.2	86.3	88.5	88.6	89.2	89.6	89.6	89.4
(N4M1N3)	80.6	85.2	86.3	88.5	88.6	89.2	89.6	89.6	89.4
(N3M1N2)	80.6	85.2	86.3	88.5	88.6	89.2	89.6	89.6	89.4
(N2M1N1)	80.6	85.2	86.3	88.5	88.6	89.2	89.6	89.6	89.4
Сумма углов (VAS)	322.4	340.8	345.2	354.0	354.4	356.8	358.4	358.4	357.6
Невалентные углы в группировке N_4 , град									
(N1N4N3)	90.0	90.8	91.5	90.0	90.0	89.4	90.0	89.9	88.8
(N4N3N2)	90.0	89.1	88.2	90.0	90.0	90.4	90.0	90.0	91.1
(N3N2N1)	90.0	90.8	91.5	90.0	90.0	89.4	90.0	89.9	88.8
(N2N1N4)	90.0	89.1	88.2	90.0	90.0	90.4	90.0	90.0	91.1
Сумма углов (NVAS)	360.0	359.8	359.4	360.0	360.0	359.6	360.0	359.8	359.8
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле (N1C4N7C5N4M1), град									
(N1M1N4)	80.6	85.2	86.3	88.5	88.6	89.2	89.6	89.6	89.4
(M1N4C5)	125.4	125.1	125.2	126.1	126.4	127.0	126.8	124.9	125.8
(N4C5N7)	127.5	126.7	127.7	127.4	127.5	127.4	127.7	128.1	127.7
(C5N7C4)	123.1	122.5	121.8	122.5	121.4	120.9	120.6	120.0	121.1
(N7C4N1)	127.5	127.3	127.2	127.4	127.5	127.7	127.7	126.9	128.7
(C4N1M1)	125.4	126.7	126.8	126.1	126.4	126.4	126.8	126.7	126.0
Сумма углов (VAS ⁶)	709.5	713.5	715.0	718.0	717.8	718.6	719.2	716.2	718.7
Валентные углы в 5-членном хелатном цикле (C3N1C4C9C10), град									
(C3N1C4)	107.2	106.4	106.4	107.4	106.4	106.0	105.9	106.2	107.4
(N1C4C9)	109.5	109.3	109.7	109.2	109.9	110.0	110.2	110.2	109.2
(C4C9C10)	106.9	107.5	107.1	107.1	106.9	107.0	106.8	106.7	107.1
(C9C10C3)	106.9	107.5	107.1	107.1	106.9	107.0	106.8	106.7	107.1
(C10C3N1)	109.5	109.3	109.7	109.2	109.9	110.0	110.3	110.2	109.2
Сумма углов (VAS ⁵)	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0
Валентные углы $\angle FMN$, град									
(F1M1N1)	113.9	105.6	102.8	99.3	98.9	98.3	94.7	94.1	94.7
(F1M1N2)	113.9	108.1	107.0	99.3	98.9	95.3	94.5	95.7	97.0
(F1M1N3)	113.9	105.6	102.8	99.3	98.9	98.3	94.7	94.1	94.7
(F1M1N4)	113.9	108.1	107.0	99.3	98.9	95.3	94.5	95.7	97.0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все рассмотренные макроциклические металлохелаты $M(III)$ ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) типа **II** являются некомпланарными, что обусловлено отклонением (в некоторых случаях заметным) от компланарности самого хелатного узла MN_4 . Некомпланарными в этих комплексах оказываются все 6-членные металлохелатные циклы, а все 5-членные циклы — строго компланарны. При этом степени отклонения от компланарности как самих входящих в состав хелатов **II** 6-членных металлохелатных циклов, так и макроцикла в целом для различных $3d$ -элементов существенно различаются между собой, что свидетельствует о хорошо выраженной зависимости этого параметра от природы комплексообразователя $M(III)$. В большинстве эти комплексы являются низкоспиновыми; исключениями являются хелаты $Sc(III)$, $Ti(III)$, $V(III)$ и $Cr(III)$ (так как для них из-за специфики электронных конфигураций их атомов-комплексообразователей отсутствует подразделение на категории “низкоспиновые” и “высокоспиновые”).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Квантово-химические расчеты были осуществлены в Казанском отделении Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук — филиале Федерального государственного учреждения “Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской

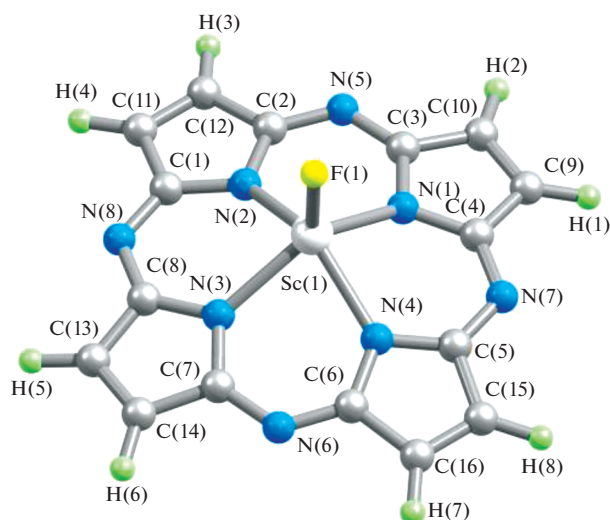


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $Sc(III)$ типа **II**.

возможности образования данных металлохелатов из простых веществ тех химических элементов, которые входят в их состав. Однако, согласно данным расчета, оптимизированные молекулярные структуры каждого из рассматриваемых комплексов устойчивы, и отвечающие им химические соединения способны к самостоятельному существованию, что необходимо экспериментально подтвердить.

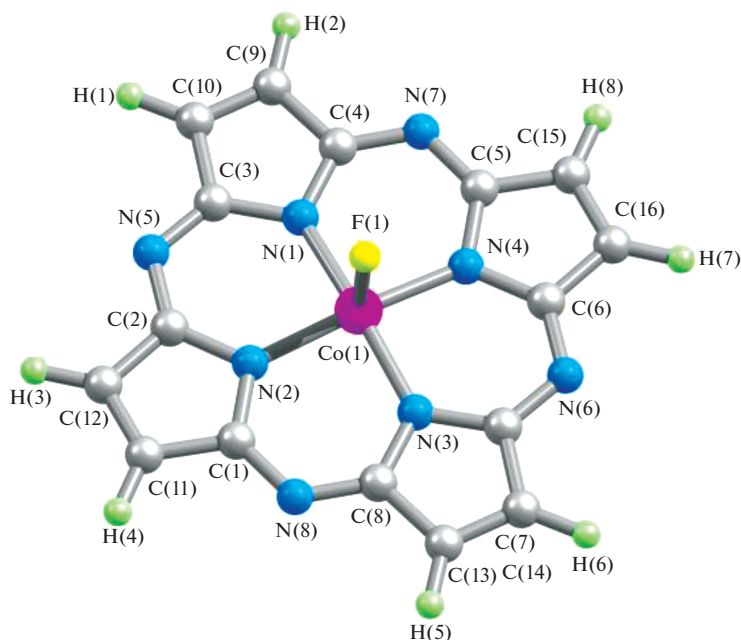


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $Co(III)$ типа **II**.

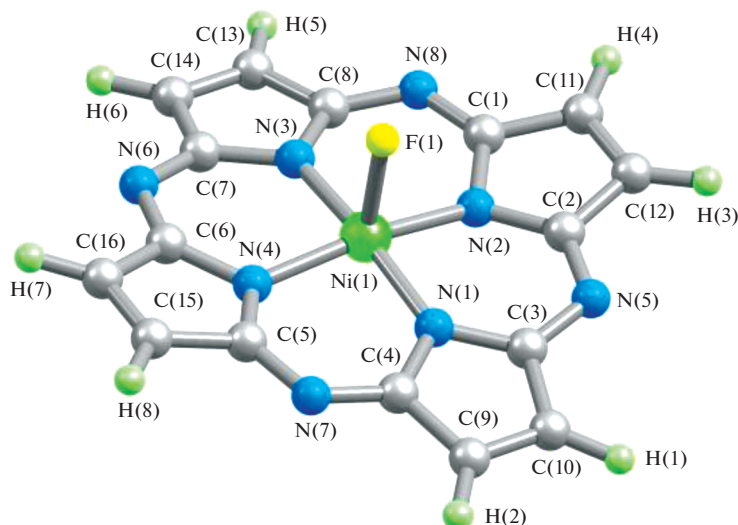


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса Ni(III) типа II.

академии наук” (<http://www.jscc.ru>), которому авторы выражают свою искреннюю признательность за оказанную техническую поддержку.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Вклад Д.В. Чачкова финансировался 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 S1. Длины связей, валентные и невалентные углы в гетеролигандных комплексах М(III) с порфиразином и фторид-анионом.

Таблица S2. Стандартные термодинамические параметры образования комплексов М(III) с порфиразином и фторид-анионом в газовой фазе.

Таблица S3. Длины связей, валентные и торсионные углы в хелатных комплексах Mn(II), Fe(II) и Co(II) с фталоцианином.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20060112 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasuda K., Tsutsui M. // *Coord. Chem. Rev.* 1980. V. 32. № 1. P. 67.
2. Thomas A.L. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press., 1990.
3. Sliva W., Mianovska B. // *Trans. Met. Chem.* 2000. V. 25. № 5. P. 491.
4. Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. № 1. P. 59.
5. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике. М.: URSS-КРАСАНД., 2018. 700 с.
6. Kikuko Okada, Atsumi Sumida, Rie Inagaki et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. V. 392. № 1. P. 473.
7. Colomban C., Kudric E.V., Afanasiev P. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 32. P. 11321. <https://doi.org/10.1021/ja505437h>
8. Buchler J.W., Rohbock K. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1972. V. 8. № 12. P. 1073.
9. Guillard R., Richard P., El Borai M. et al. // *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1980. № 11. P. 516. <https://doi.org/10.1039/C39800000516>
10. Lecomte C., Protas J., Richard P. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982. № 2. P. 247. <https://doi.org/10.1039/DT9820000247>
11. Chachkov D.V., Mikhailov O.V. // *Macroheterocycles.* 2009. V. 2. № 3–4. P. 271.
12. 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>
13. 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>
14. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 11. P. 1354. [Михайлов О.В., Чачков Д.В. //

- Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1479.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361511011X>
15. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // *Macroheterocycles*. 2016. V. 9. № 3. P. 268–276.
<https://doi.org/10.6060/mhc160211m>
16. *Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 4. P. 2571.
<https://doi.org/10.1063/1.463096>
17. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 8. P. 5829.
<https://doi.org/10.1063/1.467146>
18. *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)
19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
20. *Paulsen H., Duelund L., Winkler H. et al.* // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. № 9. P. 2201.
<https://doi.org/10.1021/ic000954q>
21. *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>
22. *Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. № 23. P. 2467.
<https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>
23. *Swart M.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2007. V. 360. № 1. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>
24. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.