

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**N-БОРИЛИРОВАННЫЕ ГИДРОКСИЛАМИНЫ
[B₁₂H₁₁NH₂OH]⁻ – НОВЫЙ ТИП ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
кЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА**

© 2020 г. А. В. Нелюбин^а, Н. А. Селиванов^а, А. Ю. Быков^а, И. Н. Клюкин^а,
А. С. Новиков^б, А. П. Жданов^{а, *}, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Разработаны и оптимизированы методы получения N-замещенного гидроксилamina [B₁₂H₁₁NH₂OH]⁻. Показана возможность использования двух синтетических способов: на основе процесса гидроксирования депротонированного amino-кЛОЗО-додекабората и *ипсо*-замещения иодониевого заместителя на свободный гидроксилamin. Проведено теоретическое исследование аниона [B₁₂H₁₁NH₂OH]⁻ посредством квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности с целью установления его основных структурных характеристик.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, кЛОЗО-додекабораты, нуклеофильное замещение

DOI: 10.31857/S0044457X20060136

ВВЕДЕНИЕ

Химия кластерных соединений бора является уникальной и самостоятельной научной дисциплиной, лежащей на стыке современного неорганического, органического и элементоорганического синтеза. Разработано множество универсальных подходов к созданию молекулярных платформ на основе кЛОЗО-бороводородных анионов, карборанов и металлоборанов [1–3]. Большой интерес продиктован рядом факторов. Бороводороды и их аналоги обладают уникальным набором физико-химических свойств [4, 5], таких как высокая термическая и гидролитическая устойчивость [6], биологическая активность [7, 8]. Важнейшим фактором развития химии кластерных соединений бора является также их способность вступать во взаимодействие с широким кругом нуклеофильных и электрофильных субстратов. Именно исследование реакционной способности борсодержащих субстратов и создание надежных синтетических методов на основе изученных химических превращений являются наиболее актуальной проблемой в химии кластерных соединений бора.

Существует множество подходов к созданию функционализированных производных кластер-

ных анионов бора общего вида [B_nH_n]²⁻. В основе всех этих методов лежит процесс замещения атома водорода на экзополлиэдрический заместитель. Таким образом можно создавать производные кЛОЗО-боратных анионов бора с разнообразными экзополлиэдрическими связями, например, B–O, B–S, B–галоген [9–13]. Наиболее перспективными и изученными являются кластерные анионы бора с экзополлиэдрической связью B–N на основе нитрильных производных [B_nH_nNCR]⁻ [14, 15]. Эти производные способны вступать в реакции нуклеофильного присоединения по кратной связи между углеродом и азотом с широким кругом нуклеофильных субстратов в мягких условиях и с высокой регио- и стереоспецифичностью [16–18].

Одним из самых современных и актуальных подходов в направленной функционализации кластерных анионов бора являются реакции *ипсо*-замещения с разрывом связи B–I в иодониевых производных общего вида [B_nH_{n-1}IAr]⁻ [19, 20]. Указанные процессы протекают по механизму нуклеофильного замещения. Данный синтетический метод характеризуется высоким выходом целевых продуктов, легкостью аппаратного оформления, а также отсутствием жестких требований к строению вводи-

мого нуклеофильного субстрата. Последнее обстоятельство выгодно отличает его от широко изученных ранее реакций электрофильного и электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения.

В настоящей работе мы планируем расширить круг потенциальных нуклеофильных субстратов, применяемых в реакции *ипсо*-замещения в иодониевых производных общего вида $[B_nH_{n-1}IAg]^+$, используя в качестве нуклеофила гидроксилламин.

Разработка новых универсальных методов направленного синтеза кластерных анионов бора невозможна без глубокого изучения основных структурных характеристик кластерных анионов бора, в том числе методами квантовой химии. В настоящее время известны работы [21, 22], посвященные теоретическим исследованиям кластерных анионов бора. В данной работе особое внимание уделено изучению особенностей экзо-полиэдрической связи B–N, а также внутримолекулярному невалентному взаимодействию между водородом гидроксильной группы и водородом, связанным с кластерным остовом.

Цель работы – разработка подходов к получению борированного гидроксилламина $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$, а также его теоретическому изучению посредством квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности с целью установления его основных структурных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICP-MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП “Научно-аналитического центра ФГУП “ИРЕА” Национального исследовательского центра Курчатовский институт”.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–400 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . Образцы готовили в виде раствора в хлороформе.

Спектры ЯМР 1H , ^{11}B растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3 и 96.32 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в CH_3CN записывали на спектрометре

Bruker MicrOTOF-Q (Bruker Daltonics, Germany). Условия ионизации: источник ионизации электро-спрей Apollo II, напряжение ионного распыления ± 4500 Вт, температура 200°C, поток 3 мкл/мин.

Растворители марки “х. ч.” и “ос. ч.” использовали без дополнительной очистки. Метилат натрия MeONa, *трет*-бутилпероксид BuOOH (80 мас. %), иодбензилдиацетат PhI(OAc)₂, водный раствор Bu₄NOH (40 мас. %), 2M раствор диизопропиламида лития в ТГФ (Sigma-Aldrich, Panreac, 99.7%) использовали без дополнительной очистки.

Методы квантово-химического расчета. Полную оптимизацию геометрии всех рассматриваемых структур проводили на уровне теории $\omega B97X-D3/6-31++G(d,p)$ в пакете квантово-химических программ Orca 4.1.0 [23]. Ограниченный по спине метод Кона–Шэма (restricted Kohn–Sham, RKS) использовали для всех систем. Ограничения по симметрии не вводили при проведении процедуры оптимизации геометрии для всех модельных структур. Матрица Гессе была вычислена численно для всех оптимизированных молекул с целью подтверждения того, что полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии. Топологический анализ распределения электронной плотности проводили на основе метода QTAIM, разработанного Р. Бэйдером, в программе Multiwfn (версия 3.6.3) [24].

(NBu₄)[B₁₂H₁₁(NH₃)] (1). Навеску 1.253 г (0.002 моль) (NBu₄)₂[B₁₂H₁₂] растворяли в 50 мл CH₃CN и добавляли 10 мл CF₃COOH. Раствор нагревали до 60°C в атмосфере сухого аргона при перемешивании в течение 6 ч до прекращения газовой выделения. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Сконцентрированный раствор разбавляли 20 мл ледяной уксусной кислоты и фильтровали через фильтр Шотта. Осадок на фильтре промывали 50 мл ледяной уксусной кислоты и 50 мл диэтилового эфира, а затем растворяли в 10 мл этилового спирта и добавляли 25 мл водного раствора N₂H₄. Раствор кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученные кристаллы отфильтровывали и промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный продукт сушили в эксикаторе над P₂O₅. Получено 0.744 г (0.019 моль) (NBu₄)[B₁₂H₁₁(NH₃)] (93.0%).

(NBu₄)[B₁₂H₁₁I(Ph)] (2) получали по методике [20]. Навеску 3.221 г (0.01 моль) PhI(OAc)₂ растворяли в 100 мл ледяной уксусной кислоты и добавляли 50 мл дистиллированной воды. Полученный раствор охлаждали до 0°C и добавляли к нему 6.5 мл

40%-ного водного раствора Bu_4NOH (0.01 моль). К полученному раствору приливали раствор 1.88 г (0.01 моль) $Na_2[B_{12}H_{12}]$ в 50 мл уксусной кислоты. Реакционную массу интенсивно перемешивали в течение 2 ч, затем добавляли 250 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из ТГФ. Получено 4.40 г (0.0075 моль) $(NBu_4)[B_{12}H_{11}IPh]$ (75.0%).

$(NBu_4)[B_{12}H_{11}NH_2OH]$ (3). Растворяли 0.400 г (0.001 моль) соединения **1** в 10 мл сухого ТГФ. К раствору прибавляли 0.51 мл (1.02 ммоль) диизопропиламида лития и по каплям приливали 3 мл $tBuOOH$. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и прибавляли к ней 30 мл воды и 20 мл хлористого метилена. Органический слой отделяли, трижды промывали водой, сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали на ротормном испарителе. Получено 0.258 г $(NBu_4)[B_{12}H_{11}NH_2OH]$ (62%).

В качестве альтернативной методики предложен следующий способ получения соединения **3**. Растворяли 2.7 г (0.05 моль) метилата натрия в 50 мл абсолютного метилового спирта и прибавляли 3.5 г гидрохлорида гидроксиламина. Выпавший осадок $NaCl$ отфильтровывали и к фильтрату прибавляли 0.587 г (0.001 моль) комплекса **2**. Реакционную мас-

су нагревали до $65^\circ C$ в атмосфере сухого аргона при перемешивании в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу разбавляли водой и концентрировали на ротормном испарителе. Сконцентрированный раствор экстрагировали хлористым метиленом. Органическую фазу отделяли, сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали на ротормном испарителе. Получено 0.328 г $(NBu_4)[B_{12}H_{11}NH_2OH]$ (79%).

ИК-спектр ($CHCl_3$, cm^{-1}): 3552 ($\nu(O-H)$), 3246, 3129 ($\nu(N-H)$), 2471 ($\nu(B-H)$), 1055 ($\delta(B-B-H)$); ^{11}B -{1H} ЯМР (CD_3CN , м.д.): -6.3 (с, 1B, B(1)), -15.0 (д, 11B, B(2-12)), $J_{B-H} = 139$ Гц; 1H ЯМР (CD_3CN , м.д.), δ : -1.01 – 1.55 (м, 11H, $B_{12}H_{11}$), 5.37 (с, 1H, $-NH_2-OH$), 3.38 (с, 2H, $-NH_2-OH$), 3.12 (м, 8H, NBu_4), (м, 8H, NBu_4), 1.40 (м, 8H, NBu_4), 1.00 (м, 12H, NBu_4); ESI-MS: 176.2 а. е. м. (соответствует пику молекулярного иона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$, вычисл. 176.2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза целевых гидроксиламинов были выбраны две стратегии. Первая базируется на гидроксировании amino-κлозо-боратов (схема 1).

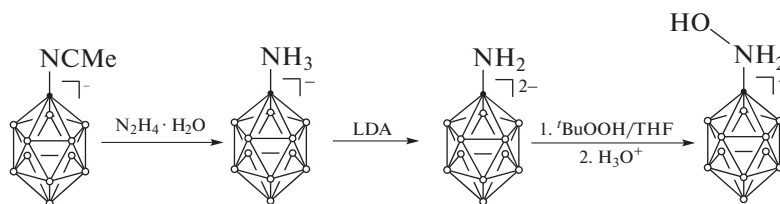


Схема 1. Общая схема процесса гидроксирования amino-κлозо-додекабората.

Для получения aminoпроизводных кластерных анионов бора использовали предложенную ранее в нашей лаборатории методику восстановительного гидролиза нитрильных производных гидратом гидразина. Обработка сильным основанием (диизопропиламидом лития) позволила получить депротонированную форму amino-κлозо-додекабората, в которой реакционный центр на атоме азота может вступать в реакции гидроксирования. Однако полностью избежать процессов окислительной деструкции кластера не удалось.

Для синтеза гидроксиламин-κлозо-додекабората была также использована вторая синтетическая стратегия, основанная на *in situ*-замещении иодониевого заместителя в анионе $[B_{12}H_{11}IPh]^-$ (схема 2).

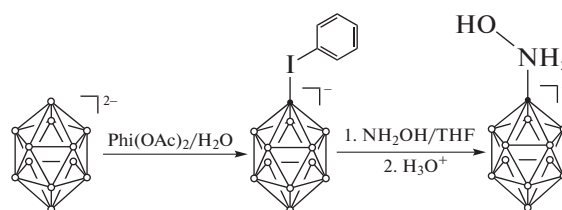


Схема 2. Общая схема нуклеофильного замещения фенилиодониевого заместителя.

Свободный гидроксиламин получали *in situ* из гидрохлорида гидроксиламина действием метилата натрия. Реакция протекает в довольно мягких условиях (нагревание до $40^\circ C$ в течение суток), однако требует существенного избытка нуклеофильного реагента.

Ход многостадийного процесса контролировали с помощью метода ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Так, в спектре ^{11}B ЯМР солей аниона $[B_{12}H_{11}NCSH_3]^-$ сиг-

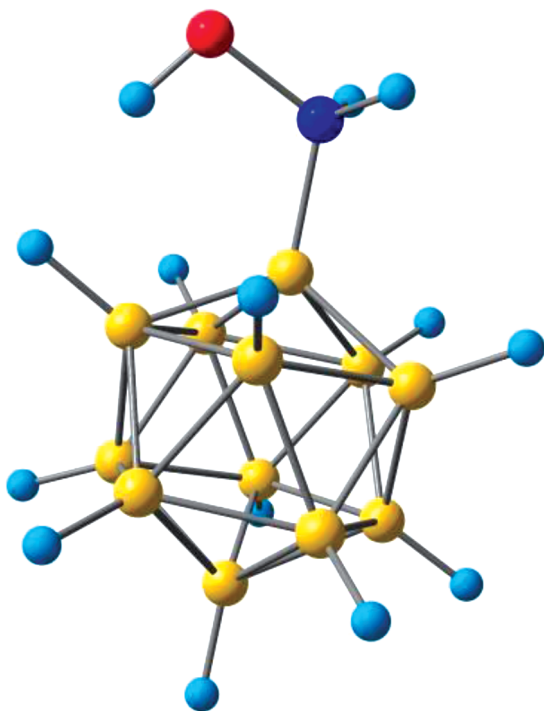


Рис. 1. Оптимизированная структура аниона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$.

нал от замещенного атома бора наблюдается при -11.4 м.д., в случае аммониевого производного сигнал от замещенного атома бора смещается в слабое поле и проявляется при -7.7 м.д. Депротонированную форму генерировали *in situ* и гидроксильировали без выделения. Целевой гидроксилмин $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ в спектре ^{11}B ЯМР представлен сигналом при -6.0 м.д. от атома бора, связанного с экзо-полиэдрическим заместителем, и двумя сигналами от незамещенных атомов бора при -14.2 и -15.1 м.д.

Строение заместителя подтверждено методом 1H ЯМР-спектроскопии. В спектре $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NH_2OH]$ наряду с сигналами атомов водорода катионной части и атомов водорода кластерного остова наблюдаются два уширенных синглета при 5.37 м.д. ($2H$, NH_2OH) и 3.38 м.д. ($1H$, NH_2OH). Образование продукта с кватернизированным атомом азота в заместителе подтверждается данными ESI-масс-спектрометрии. Так, в анионной части спектра наблюдается интенсивный пик иона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ при 176.2 а. е. м. (расчет 176.2 а. е. м.). Кроме того, фиксируется пик иона $[B_{12}H_{11}]^-$ при 141.2 а. е. м. (расчет 142.2 а. е. м.). Отрыв заместителя происходит, очевидно, в условиях записи спектра.

В ходе работы проведено теоретическое изучение аниона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ посредством кванто-

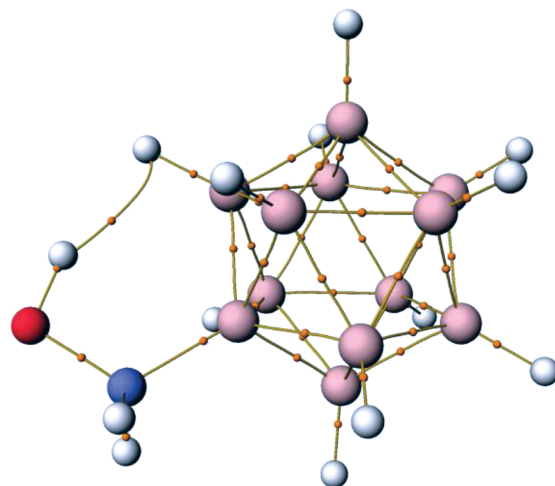


Рис. 2. Молекулярный граф, показывающий результаты топологического анализа распределения электронной плотности в модельной структуре аниона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$. Оранжевым отмечены критические точки типа $(3, -1)$.

во-химических расчетов в рамках теории функционала плотности с целью установления его основных структурных характеристик. Особое внимание было уделено изучению особенностей экзополіэдрической связи $B-N$, а также внутримолекулярному невалентному взаимодействию между водородом гидроксильной группы и водородом, связанным с кластерным остовом.

Геометрические параметры. Первоначально мы оценили основные геометрические параметры оптимизированной равновесной модели аниона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ (рис. 1). Для сравнения провели также оценку геометрических параметров аниона $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$. Длины связей $B-B$ в анионе $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ лежат в интервале $1.74-1.80$ Å (табл. 1). Аналогичный параметр для связей $B-H$ составляет $1.19-1.21$ Å. Полученные значения длин связей $B-B$ и $B-H$ совпадают со значениями для аниона $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$. Длина связи $B-N$ в анионе $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ составляет 1.57 Å, тогда как в анионе $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ данный параметр равен 1.59 Å. Длина связи $N-O$ составляет 1.41 Å, а длина связи $O-H$ — 0.98 Å.

Квантово-топологический анализ распределения электронной плотности взаимодействий $B-B$ и $B-H$. Основные дескрипторы электронной плотности ($\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, H_i) для взаимодействий $B-B$ в анионе $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ приведены в табл. 1. Эти параметры схожи с аналогичными параметрами для аниона $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$.

Квантово-топологический анализ распределения электронной плотности взаимодействий $B-N$. Основные дескрипторы электронной плотности для взаи-

Таблица 1. Основные квантово-топологические параметры электронной плотности: $\rho(r)$ – электронная плотность в критической точке связи, $\nabla^2\rho(r)$ – лапласиан электронной плотности в критической точке связи, H_b – общая энергия в критической точке связи, $\delta(A-B)$ – индекс делокализации электронной плотности

Модельная структура	Длина связи А–В, Å	$\rho(r)$, $e \text{ Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho(r)$, $e \text{ Å}^{-5}$	H_b , хартри e^{-1}	$\delta(A-B)$
Взаимодействия					
В–В					
$[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$	1.74–1.80	0.105–0.125	–0.085...–0.188	–0.051...–0.088	0.298...0.551
$[B_{12}H_{11}NH_3]^-$	1.74–1.80	0.107–0.128	–0.090...–0.191	–0.051...–0.091	0.302...0.575
В–Н					
$[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$	1.19–1.21	0.159–0.168	–0.155...–0.176	–0.164...–0.175	0.687...0.706
$[B_{12}H_{11}NH_3]^-$	1.19–1.21	0.161–0.170	–0.157...–0.177	–0.167...–0.178	0.689...0.708
В–N					
$[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$	1.59	0.124	0.495	–0.076	0.535
$[B_{12}H_{11}NH_3]^-$	1.57	0.131	0.524	–0.083	0.531
ОН–НВ					
$[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$	1.77	0.022	0.053	0.000	0.060

модействий В–N в анионах $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ и $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, значение электронной плотности $\rho(r)$ в соответствующей критической точке больше для аниона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$. Значения лапласиана электронной плотности в критической точке для обоих анионов положительны, и анион $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ имеет большее положительное значение. Анион $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ имеет более отрицательное значение полной энергии по сравнению с анионом $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$. Индекс делокализации электронной плотности оказался больше в случае аниона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$.

Квантово-топологический анализ распределения электронной плотности взаимодействия ОН–НВ. На основе молекулярного графа, показывающего результаты топологического анализа распределения электронной плотности в модельной структуре аниона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ (рис. 2), можно сделать вывод, что между водородом гидроксильной группы и водородом, связанным с кластерным остовом, существует критическая точка типа (3, –1). Основные дескрипторы электронной плотности для взаимодействия ОН–НВ приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные два подхода к получению левого N-борилированного гидроксилamina $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ характеризуются высоким выходом и простотой аппаратного оформления, что позволяет в дальнейшем использовать их для широкого круга бороводородных субстратов.

Квантово-химическое моделирование позволило найти основные геометрические характеристики аниона $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$, а также изучить особенности экзополлиэдрической связи В–N и внутримолекулярного невалентного взаимодействия между водородом гидроксильной группы и водородом, связанным с кластерным остовом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 18-13-00459) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilbur D.S., Chyan M., Nakamae H. et al. // *Biocojugate Chem.* 2012. V. 22. P. 409. <https://doi.org/10.1021/bc200401b>
2. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
3. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // *Dalton Trans.* 2008. V. 11. P. 977. <https://doi.org/10.1039/b715363e>
4. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 786. [Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С. и др. // Журн. неорган.

- химии. 2018. Т. 60. С. 869.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
5. *Abi-ghaida F., Laila Z., Ibrahim G.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 13087.
<https://doi.org/10.1039/c4dt00772g>
 6. *Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsch D. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 4195.
<https://doi.org/10.1039/c7cc00794a>
 7. *Kuperman M.V., Losytskyy M.Y., Bykov A.Y. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1141. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.059>
 8. *Losytskyy M.Y., Kovalska V.B., Varzatskii O.A. et al.* // J. Lumin. 2016. V. 169. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.042>
 9. *Olid D., Núñez R., Viñas C. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3318.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35441a>
 10. *Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 213. [Клюкин И.Н., Жданов А.П., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. V. 63. P. 200.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618020110>
 11. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
 12. *Klyukin I.N., Voinova V.V., Selivanov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1546. [Клюкин И.Н., Воинова В.В., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1536.]
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18120115>
<https://doi.org/10.1134/s0036023618120112>
 13. *Zhdanov A.P., Zhdanova K.A., Bykov A.Y. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 139. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.050>
 14. *Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 841.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070180>
 15. *Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al.* // J. Clust. Sci. 2019. V. 2.
<https://doi.org/10.1007/s10876-019-01628-2>
 16. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 838.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038>
 17. *Daines E.A., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 372.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.054>
 18. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 8693.
<https://doi.org/10.1039/c8nj01018h>
 19. *Kaszyński P., Ringstrand B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 6576.
<https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
 20. *Tokarz P., Kaszyński P., Domagała S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.07.035>
 21. *Kochnev V.K., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 793. [Кочнев В.К., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2013. V. 58. P. 1536.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023613070152>
 22. *Kochnev V.K., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1268. [Кочнев В.К., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2014. V. 59. P. 896.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110102>
 23. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
<https://doi.org/10.1002/wcms.81>
 24. *Lu T., Chen F.* // J. Comp. Chem. 2011. V. 33. P. 580.
<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>