

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА И ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

*О.П. Чаркин, главный научный сотрудник,

Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

e-mail: charkin@icp.ac.ru, nmklimenko@mitht.ru

Обзор результатов квантовохимических расчетов поверхностей потенциальной энергии для нескольких семейств элементарных реакций: 1) последовательного дегидрирования комплексных аланатов легких щелочных и щелочноземельных металлов; 2) диссоциативного присоединения молекул водорода, метана и этана к допированным алюминидным кластерам типа $Al@XAl_{11}$ с допантами $X = B, C, Si, Ge, Li$ и Ti ; 3) конверсии метана в метанол в присутствии аминовых оксоферрилпорфириновых комплексов типа $(Fe=O)(P)(NH_2)$.

Review of results of quantum-chemical calculations of potential energy surfaces performed for several families of elementary reactions: 1) successive dehydrogenation of complex alanates of alkali and alkali-earth metals; 2) dissociative adsorption of hydrogen, methane and ethane molecules onto doped aluminum clusters $Al@XAl_{11}$ with dopants $X = B, C, Si, Ge, Li, and Ti$; 3) conversion of methane into methanol in the presence of oxoferriporphyrine complexes of $(Fe=O)(P)(NH_2)$ type.

Ключевые слова: поверхность потенциальной энергии, элементарные реакции, гидрирование, окисление метана, комплексные аланаты, допированные алюминидные кластеры, оксоферрилпорфирин.

Key words: potential energy surface, elementary reactions, hydrogenation, methane oxidation, complex alanates, doped aluminum clusters, oxoferriporphyrin.

1. Введение

Гидриды легких металлов, их гидроборатные и гидроаланатные соли интенсивно исследовались во второй половине прошлого века. В последнюю декаду интерес к ним вновь возрос в связи с перспективами их использования для решения проблем водородной энергетики. Среди огромного числа публикаций, посвященных поискам материалов, способных накапливать и генерировать молекулярный водород (см. например обзоры [1–3] и библиографию в них), значительное место занимают экспериментальные и теоретические исследования процессов дегидрирования боратных и аланатных солей легких металлов и гидрирования алюминиевых кластеров [4–10].

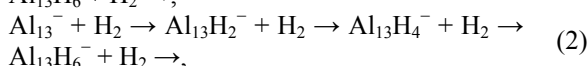
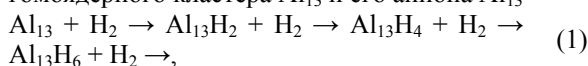
Поиски методов активации связей C–H и C–C в низших алканах, которые являются важнейшими компонентами природного газа и нефти (и из которых обычно получают водород), имеют еще более давнюю историю, равно как и поиски «мягких» и селективных методов окисления алканов (см., например, [11–14] и библиографию в них). Поскольку неактивированные связи C–C и C–H инертны к действию обычных реагентов, известные промышленные методы (окисление *n*-бутана до малеинового ангидрида, метана до метилового спирта и формальдегида и др.) с использованием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов осуществляются при высоких температуре и давлении, что ухудшает селективность и увеличивает экономические затраты. С другой стороны, в живой природе энзим гема (метаногеназа) окисляет метан до метилового спирта при «физиологических» условиях [14]. В недавней работе [15] было найдено, что двухядерные («двухпалубные») μ -нитридные комплексы на основе фталоцианина (Pc) железа типа $Fe(Pc)=N-Fe(Pc)$ и $Fe(Pc^1Bu_4)=NFe(Pc^1Bu_4)$ в присутствии перекиси водорода способны окислять метан в водном растворе при температуре 25–60°C.

Экспериментальные исследования, как правило выполнялись в конденсированных фазах. Для управления процессами и поиска оптимальных условий их проведения важно знать механизмы элементарных реакций, из которых складывается суммарный процесс. Экспериментальные подходы на молекулярном уровне сталкиваются с серьезными трудностями, и существенную помощь здесь могут оказать прецизионные квантовохимические расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) элементарных реакций.

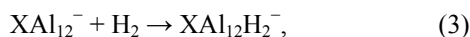
В настоящем сообщении дан краткий обзор теоретических работ, выполненных авторами с сотрудниками в последние десять лет и посвященных квантовохимическим расчетам ППЭ и моделированию механизмов некоторых элементарных реакций с участием молекулярного водорода и легких алканов. Их можно условно разбить на четыре серии. В первой серии рассмотрены соли додекааланового аниона $Al_{12}H_{12}^{2-}$ с катионами легких металлов и энергии ступенчатого отрыва от них атомов и молекул водорода [16–20]. Эти результаты подробно анализировались в наших ранних обзорах [18, 20]. В [21–24] получена сводка рассчитанных структурных, энергетических и спектроскопических характеристик для молекул и ионов боро- и алюмогидридов металлов типа $L(AlH_4)_n$, где $A = B$ и Al ; $L = Li, Na, Be, Mg, Al$ и атомы элементов первой половины 3d-периода. В последующих работах рассчитаны ППЭ и оценены активационные барьеры последовательного отрыва молекул H_2 у алюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов [25], у амминоборатов $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ и амминоаланатов магния $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$ и их димеров¹, у тетрагидроаланата титана $Ti(AlH_4)_4$ [26].

Вторая серия работ посвящена моделированию механизма диссоциативного присоединения молекул водорода и легких алканов к гомоядерным и допированным алюминиевым класте-

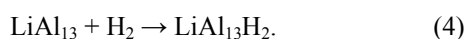
рам. В [27] рассчитаны ППЭ, энергии E и активационные барьеры $h_{\text{гидр}}$ ступенчатого гидрирования гомоядерного кластера Al_{13} и его аниона Al_{13}^-



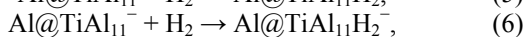
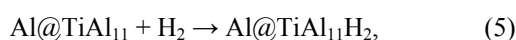
а также допированных алюминидов XAl_{12}



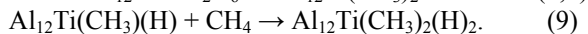
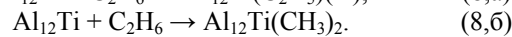
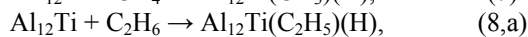
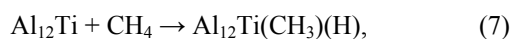
содержащих допанты $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{Si},$ или Ge на периферии или в центре икосаэдрической клетки Al_{12}^- , и литиевой «соли»



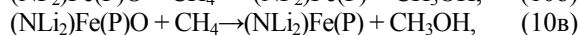
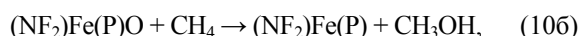
В работе [28] выполнены аналогичные расчеты ППЭ элементарных реакций Ti-допированного алюминидного *клозо*-кластера TiAl_{12} и его аниона TiAl_{12}^- в низко-спиновых и высоко-спиновых состояниях:



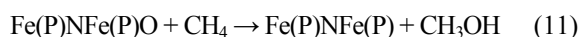
а в [29] в рамках того же подхода рассмотрены ППЭ модельных реакций диссоциативного присоединения молекул метана и этана к кластеру TiAl_{12} в синглетном и триплетном состояниях



Наконец, в работе [30] выполнены расчеты ППЭ модельных реакций присоединения и последующего окисления метана в метанол в присутствии оксоферриламинопорфиринового комплекса $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow (\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P}) + \text{CH}_3\text{OH}$, (10а) (P – порфириновое кольцо, $\text{P} = \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$) с аминной группой в качестве аксиального противоионанта, а также родственные реакции:



в которых атомы H в аминогруппе замещены электроотрицательными атомами F и электроположительными атомами Li . Кроме этого рассмотрена реакция



с участием μ - N -феррилпорфиринового «двухпалубного» комплекса в состояниях разной мультиплетности. Реакция (11) моделирует экспериментально изученную реакцию окисления метана с участием μ -нитридных фталоцианиновых оксоферрильных комплексов [15].

Все анализируемые здесь ППЭ реакций рассчитывались с помощью программы Gaussian-03 [31] в рамках метода функционала плотности (приближение Бекке-Ли-Янга-Парра, **V3LYP** [32, 33]. Оптимизация геометрии и расчеты частот нормальных колебаний проводились со стандартным базисом 6-31G*. У реакций типа (1) – (9), а также у реакций дегидрирования комплексных боранов и аланов, рассмотренных в [21–26], энергетические характеристики особых точек ППЭ уточ-

нялись с базисами 6-311+G* и 6-311+G**. У реакций с участием комплексных боранов и аланов энергии особых точек ППЭ пересчитывались также в рамках наиболее точного приближения связанных кластеров (**ccsd(t)** [31] с расширенным базисом 6-311+G**. Для определения структуры переходных состояний (ниже **TS**) и их положения на ППЭ, а также профиля ППЭ вдоль «минимальных энергетических путей», связывающих **TS** с реагентами и продуктами реакций, использовался метод внутренней координаты реакции (**IRC** [31]).

С учетом приближенного характера **V3LYP**-расчетов, в настоящей работе использован «серийный» подход. На наш взгляд, наиболее надежные результаты получаются при рассмотрении не отдельно взятых (единичных) реакций, а при сравнительном анализе семейств родственных реакций, чьи ППЭ рассчитаны в рамках одного и того же приближения. При этом основное внимание мы сконцентрировали не столько на абсолютных значениях энергий и барьеров для каждой реакции в отдельности, сколько на относительных изменениях и тенденциях этих свойств в зависимости от различных молекулярных параметров (геометрического и электронного строения; природы допанта, порфиринового кольца P и аксиального противоионанта и др.), которые должны описываться с более высокой точностью.

II. Ступенчатое дегидрирование комплексных аланатов металлов

II.1. Аланаты щелочных и щелочноземельных металлов [25]

Элементарные реакции дегидрирования комплексных аланатов легких металлов удобно рассмотреть на примере последовательного отрыва первой, второй, третьей и т.д. молекул H_2 от молекулы аланата магния $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$. Энергетическая диаграмма ППЭ приведена на рис. 1 вместе со схематическими изображениями «ключевых» структур, соответствующих локальным минимумам и переходным состояниям на всем участке от исходного аланатного реагента **1** ($\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$) до конечного алюминидного продукта **13** (MgAl_2). В нижнем окошке на рис. 1 изображены структуры промежуточных переходных состояний вместе со значениями геометрических параметров «активного центра» $\text{Al} - \text{H}_2$. Нетрудно видеть, что реакции отрыва первых двух молекул H_2 существенно эндотермичны, их энергии (ниже $E_{\text{дегидр}}$) составляют 20–25 ккал/моль, а барьеры (ниже $h_{\text{дегидр}}$) превышают 40–42 ккал/моль и являются серьезным препятствием для их протекания. Аналогичная картина получена в [25] для остальных аланатов легких щелочных и щелочноземельных металлов и сделан вывод, что дегидрирование молекул этих соединений может происходить лишь при жестких условиях. У родственных боратов рассчитанные барьеры выше, чем у аланатов на 10–25 ккал/моль, так что условия дегидрирования боратов должны быть еще более жесткими.

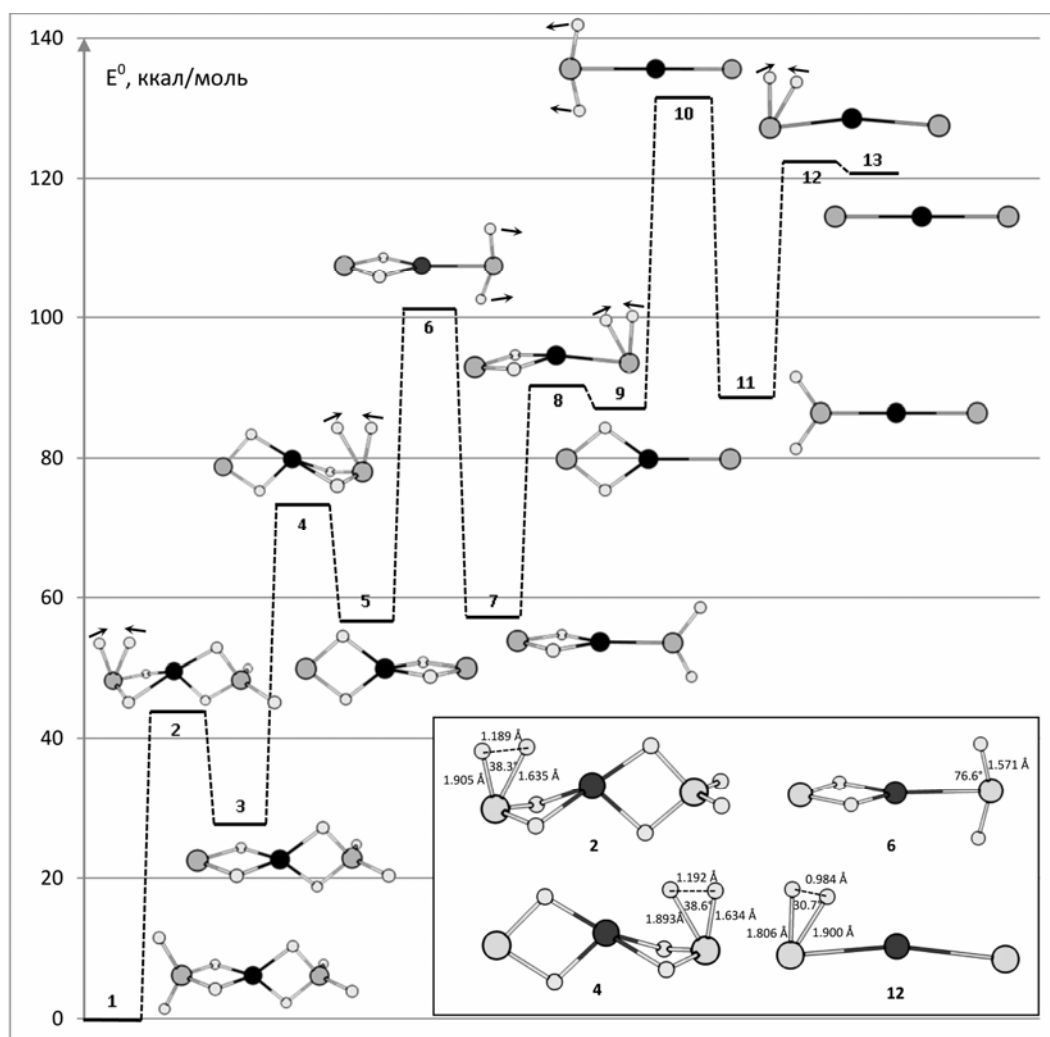


Рис. 1. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний, отвечающих минимальному энергетическому пути ступенчатого отрыва молекул H_2 от молекулы аланата магния $Mg(AlH_4)_2$.

Одной из причин высоких барьеров $h_{\text{дегидр}}$ в этих реакциях, где отрыв молекулы H_2 осуществляется за счет объединения одноименно заряженных атомов Н одной и той же алановой группы, может быть электростатическое отталкивание этих атомов и их удаленность друг от друга. Казалось естественным предположить [25], что $h_{\text{дегидр}}$ в принципе может снижаться у более сложных аланатов за счет объединения «контактных» атомов Н соседних групп AlH_4 , расположенных близко друг к другу (например, у $Ti(AlH_4)_4$), или у которых имеются (помимо аланатной) гидридные группы, в которых атомы водорода заряжены положительно (например, у $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$). В частности, в пользу последнего предположения свидетельствовала экспериментальная работа [6], в которой найдено, что выделение молекулярного водорода из амминобората магния $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ протекает в более мягких условиях по сравнению с боратом $Mg(BH_4)_2$.

II.2. Амминоборат и амминоаланат магния $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ и $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$ ¹

Ключевые структуры и энергетическая диаграмма реакций дегидрирования амминобората и

амминоаланата магния приведены на рис. 2. Структуры, номера которых обозначены буквами А и В, отвечают амминоаланату и амминоборату, соответственно.

Из рис. 2 видно, что при отрыве первой молекулы H_2 от молекулы $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ (**В-1**) в переходном состоянии **В-2** боратная группа меняет тридентатную координацию на бидентатную, атом N_N молекулы аммиака переходит в область боратного аниона и объединяется с ближайшим терминальным атомом H_B последнего в молекулу H_2 с длиной связи 0.76 Å, которая удалена от атома бора на 2.4–2.5 Å. Рассчитанный активационный барьер h_1 весьма высок (~ 52.6 ккал/моль). Продукт имеет структуру $Mg(BH_4)(NH_3)(BH_3NH_2)$ (**В-3**), в которой анион $BH_3NH_2^-$ с длиной связи $R(BN)=1.60$ Å координирован к центральному атому через атом N группы NH_2 и пару мостиковых атомов Н группы BH_3 . Отрыв первой молекулы H_2 от амминобората слабо эндотермичен: затраты энергии составляют лишь ~2.3 ккал/моль, что на порядок меньше энергии, необходимой для отрыва молекулы аммиака (~24.6 ккал/моль).

¹ Расчеты амминоборатов и амминоаланатов магния выполнены аспирантом кафедры физхимии А.А.Михайлиным. Результаты расчетов будут опубликованы в № 6 Вестника МИТХТ, 2011 г.

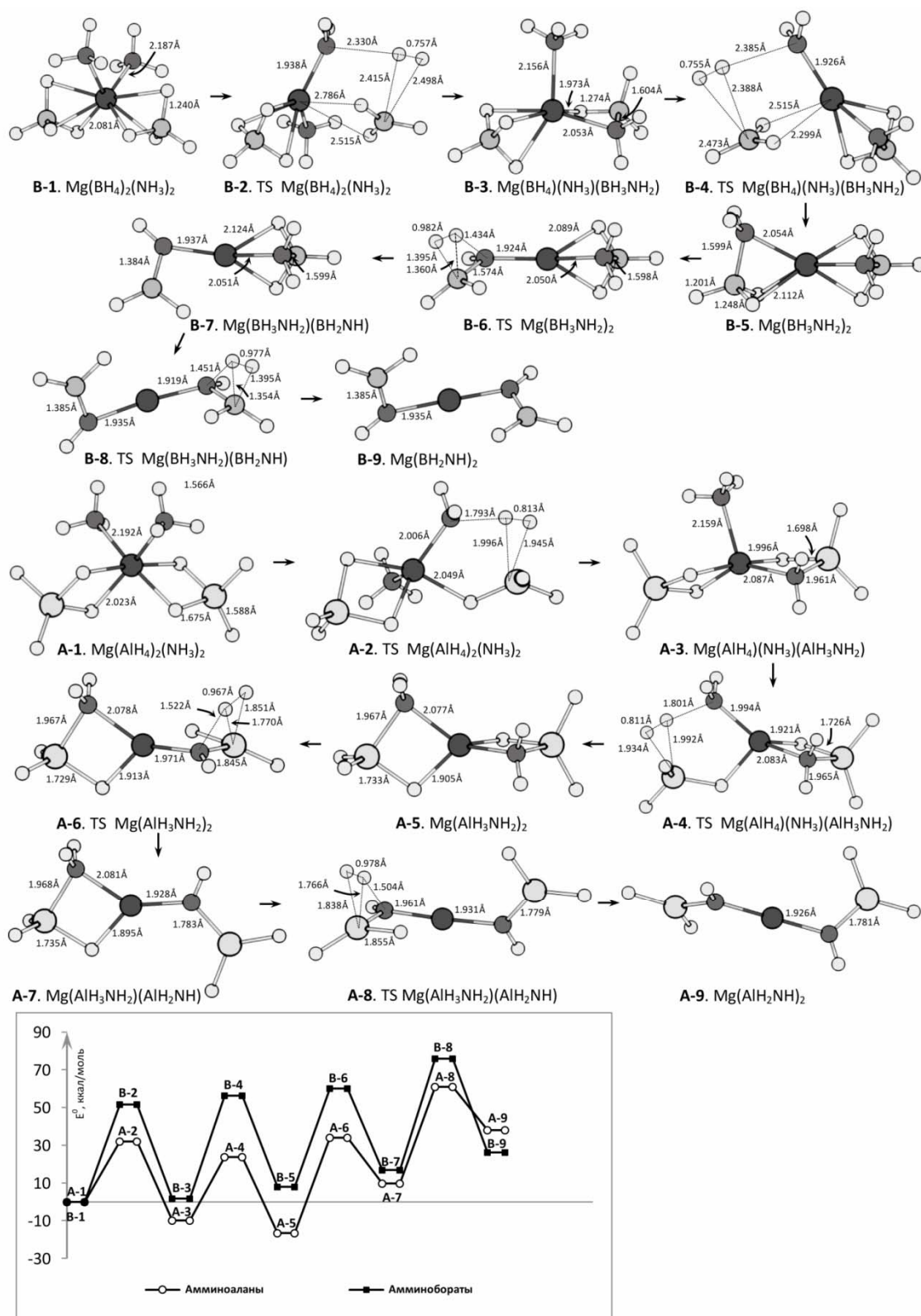


Рис. 2. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний, отвечающих минимальному энергетическому пути ступенчатого отрыва молекул H_2 от молекул $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$.

Отрыв второй молекулы H_2 несколько более эндотермичен (затраты энергии ~ 6.3 ккал/моль) и может протекать по тому же механизму. Второму переходному состоянию **B-4** отвечает барьер ~ 54.8 ккал/моль, соизмеримый по величине с барьером **B-2**. Структура TS (**B-4**) близка к структуре первого переходного состояния TS (**B-2**). Продуктом второй стадии дегидрирования является моле-

кула $\text{Mg}(\text{BH}_3\text{NH}_2)_2$ (**B-5**) с двумя бидентатными лигандами BH_3NH_2 . Отметим, что начальные стадии дегидрирования у амминобората могут происходить в существенно более мягких условиях по сравнению с боратом $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, для которого характерны более высокие барьеры и эндотермичность.

Отрыв третьей и четвертой молекул H_2 за счет

объединения атомов H_B и H_N , принадлежащих общему аниону $BH_3NH_2^-$, еще более эндотермичен (затраты энергии возрастают до ~ 10 и ~ 20 ккал/моль, соответственно) и протекает по тому же механизму, что и последовательное дегидрирование нейтральной молекулы BH_3NH_3 . Оба барьера на этом пути остаются высокими (выше 50 ккал/моль). У продукта $Mg(BH_2NH)_2$ анионы BH_2NH^- координированы монодентатно через атом N и имеют двойную связь с $R(BN) = 1.38 \text{ \AA}$.

Механизм дегидрирования молекулы аминоаланата $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$ (**A-1**) подобен выше описанному. Количественные различия проявляются в следующем. У аминоаланата в переходных состояниях **A-2** и **A-4** активированная молекула водорода растянута сильнее ($R(HH) \sim 0.80 \text{ \AA}$) и расположена значительно ближе к атомам Al и N, чем у боратного аналога. Далее, в противоположность борату **B-1**, реакции отрыва первой и второй молекул H_2 от аланата **A-1** умеренно экзотермичны, причем на первой стадии освобождается ~ 6 и на второй – еще ~ 4 ккал/моль. Наконец, активационные барьеры, отвечающие переходным состояниям **A-2** и **A-4**, оцениваются порядка 32 и 33.5 ккал/моль, что почти на 20 ккал/моль меньше аналогичных барьеров у аминобората и на 10 – 12 ккал/моль меньше по сравнению с барьерами у аланата магния $Mg(AlH_4)_2$ [27]. Если сравнивать между собой реагенты $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$, $Mg(AlH_4)_2$ и $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$, то согласно расчетам, первые две ступени дегидрирования у аминоаланата должны быть умеренно экзотермичными и протекать в наиболее «мягких», у аминобората – в наиболее «жестких» и у аланата – в «промежуточных» условиях.

В отличие от аминоборатного мономера, отрыв первой и второй молекул H_2 от димеров $[Mg(BH_4)_2(NH_3)_2]_2$ и $[Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2]_2$ с образованием межмолекулярных мостиков BH_3-NH_2 и AlH_3-NH_2 должен быть экзотермичным. У первого димера выигрыш энергии невелик, у второго – более ощутим (по ~ 3 и ~ 11 ккал/моль на каждой стадии соответственно). Этот канал энергетически немного выгоднее по сравнению с каналом, у которого отрыв молекул H_2 идет через образованием внутримолекулярных мостиков BH_3-NH_2 и AlH_3-NH_2 , однако у обоих каналов барьеры соизмеримы по величине и остаются значительными. Эти барьеры намного превышают энергии распада димеров на мономеры. Можно полагать, что основной вклад в процессах дегидрирования аминоборатов и аминоаланатов связан с отрывом молекул H_2 от мономеров $Mg(BH_4)(NH_3)_2$ и $Mg(AlH_4)(NH_3)_2$.

Резюмируя, можно видеть, что введение молекул аммиака в координационную сферу бората и аланата магния понижает барьеры $h_{\text{дегидр}}$ на 8–10 ккал/моль и может смягчать условия дегидрирования аммиачных комплексов по сравнению с боратом $Mg(BH_4)_2$ и аланатом $Mg(AlH_4)_2$, соответственно, но при этом барьеры $h_{\text{дегидр}}$ все же остаются значительными.

II.3. Тетрааланат титана $Ti(AlH_4)_4$ [26]

В работе [26] выполнены аналогичные B3LYP- и ccscd(t)-расчеты ППЭ дегидрирования молекулы $Ti(AlH_4)_4$ с четырьмя тесно-координированными аланатными группами (три бидентатными и одной тридентатной). Рассмотрены три канала образования H_2 при сближении пары терминальных (канал $(H_t - H_t)$), терминального с мостиковым (канал $(H_t - H_b)$) и пары мостиковых (канал $(H_b - H_b)$) атомов H соседних аланатных лигандов. Наименее выгоден первый путь $(H_t - H_t)$, характеризующийся значительной эндотермичностью и высокими барьерами ~ 45 ккал/моль. Наиболее предпочтителен третий канал с барьерами $h_{\text{дегидр}}$ порядка 30 ккал/моль, который существенно ниже барьеров у аланатов щелочных и щелочноземельных металлов и сопоставим с барьерами у аминоборатных и аминоаланатных комплексов. Тем не менее барьеры и здесь остаются значительными и могут служить препятствием для дегидрирования в условиях обычных или умеренно-повышенных температур (см. подробнее [26]). На наш взгляд, этот вывод имеет довольно общий характер и относится к молекулам многих валентно-насыщенных боратных и аланатных солей и их комплексов.

В работах Богдановича с сотр. [4, 5] найдено, что добавление небольших количеств соединений титана резко смягчает условия разложения аланата натрия и повышает обратимость процесса. Для выяснения механизма влияния титана, в работах [27, 28] были рассчитаны ППЭ реакций (1) – (6) и найдено, что допирование атомом Ti алюминиевых кластеров типа Al_{13} приводит к резкому (в несколько раз) понижению барьеров $h_{\text{гидр}}$ и $h_{\text{дегидр}}$, в то время как допирование атомами непереходных элементов слабо сказывается на величине барьеров, которые остаются столь же высокими, как и у аланатных солей. Было найдено также, что барьеры у Ti-допированных кластеров обнаруживают сильную (иногда критическую) зависимость от формы алюминиевого каркаса, мультиплетности электронного состояния, внешнего заряда и других молекулярных характеристик. Ниже мы рассмотрим эти результаты подробнее.

III. Диссоциативное присоединение молекулярного водорода и легких алканов к допированным алюминиевым кластерам

III.1. Реакция с молекулярным водородом.

III.1.1. Допирование атомами непереходных элементов [27, 28]

Выбор кластеров $Al_{13}^{0,-}$ и $XAl_{12}^{0,-}$ с допантами $X = B^-, C, Si$ и Ge в расчетах ППЭ реакций (1) – (4) [27, 28] мотивировался тем, что их отрицательные ионы, а также ионы многократно гидрированных *клозо*-аланов типа Al_nH_{n+2} ($4 \leq n \leq 8$) наблюдались в газовой фазе с высокой интенсивностью с помощью методов масс-спектрометрии и фотоэлектронной спектроскопии [34, 35]. Кластеры типа Al_{13}^- , $B@Al_{12}^-$ и $Si@Al_{12}^-$ содержат 50 валентных электронов, имеют икосаэдрическое строение, отличаются повышенной

стабильностью и получили название «суператов» (см. обзоры [18, 20] и библиографию в них).

В переходном состоянии реакций (1, 2) связь Н–Н в молекуле водорода растягивается до 1.03 Å и далее разрывается с образованием в первичном продукте двух связей Al–Н с атомами Al атакowanego ребра. Реакция (1) присоединения H₂ экзотермична, барьер гидрирования $h_{\text{гидр}}$ оценивается ~ 30–40 [29] ккал/моль, а барьер $h_{\text{дегидр}}$ обратной реакции отрыва H₂ от дигирида Al₁₃H₂ остается столь же высоким (~40 ккал/моль), как у аланатных солей, рассмотренных в предыдущих разделах.

Первая стадия реакции (присоединение H₂ к ребру Al–Al) везде оказывается критической. В отличие от диссоциативного присоединения молекул H₂, присоединение атомарного водорода как к парамагнитному нейтральному кластеру Al₁₃, так и к диамагнитному аниону Al₁₃[−] происходит без ощутимого барьера.

Согласно расчетам, замена центрального атома Al на другие атомы непереходных элементов (X = V, Si, Ge и другие) довольно слабо (в пределах нескольких ккал/моль) влияет на энергии реакций (1) – (4) и на высоту барьеров $h_{\text{гидр}}$ и $h_{\text{дегидр}}$. Допирование атомами непереходных элементов не приводит к существенному снижению высоких барьеров как гидрирования алюминиевых кластеров, так и отрыва молекулы H₂ от их гидрированных форм. Аналогичная картина повторяется при присоединении второй и третьей молекул H₂ [26, 27].

Картина резко меняется, если в качестве допантов выступают атомы переходных *d*-металлов с незаполненными электронными оболочками. Мы рассмотрим ее подробно на примере реакций гидрирования титан-допированных алюминидов.

III.1.2. Допирование атомом титана [28]

Согласно расчетам, у нейтрального кластера Al@TiAl₁₁ наиболее выгодно триплетное состояние с «шатровой» (trigonal) структурой **1M** (*M*=3), в которой пятиугольная «крыша» и шестиугольное «основание» почти параллельны друг другу, атом Ti находится на вершине шатра, а атом Al – в его середине (здесь и ниже жирные прямые буквы соответствуют шатровой (**M**) и икосаэдрической (**I**) структурам, а наклонная буква *M* означает мультиплетность электронного состояния, *M* = 2*S* + 1, где *S* – суммарный спин). На ~10 ккал/моль выше расположены близкие по энергии синглетное и триплетное состояния с икосаэдрической структурой **1I** (*M* = 1 и 3) и еще на ~3 ккал/моль выше – синглетное состояние шатра **1M** (*M* = 1). У икосаэдрического изомера аниона Al@TiAl₁₁[−] (**1I**) предпочтительны близкие по энергии дублет и кватреть, а кватреть и дублет шатровой структуры **1M** менее выгодны на ~9 и ~15 ккал/моль соответственно. Всем этим структурам отвечают локальные минимумы ППЭ.

Из рис. 3 видно, что ППЭ реакций (5) и (6) имеют общие особые точки и похожие профили вдоль внутренней координаты реакции. На начальной стадии имеет место безбарьерная

хемосорбция молекулы H₂ с образованием Ti(μ-H₂)-комплекса (интермедината **2I** или **2M**) и выигрышем энергии ~ 5–10 ккал/моль в зависимости от структуры, заряда и мультиплетности кластера Al@TiAl₁₁. На следующей стадии координированная связь Н–Н разрывается, и (μ-H₂)-комплекс трансформируется в дигидрид Al@TiAl₁₁H₂, в котором один атом Н связан с атомом Ti, а второй связан с соседним атомом Al_r, либо занимает мостиковую позицию между Ti и Al_r над атакowanym ребром Ti–Al_r, либо оба атома Н оказываются мостиковыми и координированы к соседним ребрам Ti–Al_r (структуры **4I**, **4aI**, **4bI** на рис. 3). Барьер $h_{\text{гидр}}$, отсчитанный от (μ-H₂)-комплекса, и барьер обратной реакции $h_{\text{дегидр}}$ отрыва молекулы H₂ от дигирида, отсчитанный от продукта, оказываются в несколько раз меньше аналогичных барьеров $h_{\text{гидр}}$ и $h_{\text{дегидр}}$ у реакций (1) – (4) с участием гомоядерных алюминидов.

Согласно расчетам, аналогичное качественное подобие ППЭ реакций типа (5) и (6) сохраняется и для кластеров Al@LAl₁₁, допированных другими переходными металлами L = V, Cr и др. При замещении атомов 3*d*-периода их аналогами по подгруппам из 4*d*- и 5*d*-периодов наблюдается предпочтительная стабилизация низкоспиновых и среднеспиновых термов.

У икосаэдрического изомера Al@TiAl₁₁ рассчитанная энергия хемосорбции H₂ составляет ~5 – 7 ккал/моль. Активация координированной связи Н–Н в μ-комплексе **2I** отчетливо выражено у синглета, у которого расстояние R(TiH) на ~0.17 Å короче, R(HH) на ~ 0.075 Å длиннее, а частота $\nu_{\text{вал}}(\text{HH})$ на ~ 1100 см^{−1} меньше, чем у триплета. В переходном состоянии **3I** связь Н–Н у триплета растягивается до ~1.1 Å. Новые связи Ti–Н и Al–Н (или мостик Ti–Н–Al) в дигидриде образуются в основном за счет электронов атомов Н, с одной стороны, и электронной плотности, извлекаемой из «электронного котла» алюминидного каркаса Al₁₂, с другой. В структурах типа **2** координированная молекула H₂ выступает в роли слабого акцептора, а алюминиевый каркас Al₁₂ – в роли донора электронов. Неспаренные электроны остаются локализованными преимущественно на атоме Ti на протяжении всей IRC-траектории реакции, его спиновая плотность ρ(Ti) и эффективный заряд Z(Ti) меняются слабо, и можно полагать, что атом допанта выполняет функцию «электронного проводника» между реагентами H₂ и Al₁₂.

Рассчитанный барьер *h* на пути трансформации μ-комплекса **2I** в дигидрид **4I** невелик (~ 4 ккал/моль) у триплета и малоощутим у синглета, так что присоединение молекулы H₂ к икосаэдрическому изомеру Al@TiAl₁₁ (**1I**) должно протекать легко в обоих состояниях с выигрышем энергии около 21–25 ккал/моль.

У «шатрового» изомера энергия хемосорбции у триплета (~5 ккал/моль) примерно вдвое меньше, чем у синглета. Активационный барьер *h* на

пути трансформации μ -комплекса **2M** в дигидрид **4M** у триплета оценивается в ~ 9 ккал/моль, у синглета он малоощутим ($\sim 1 - 2$ ккал/моль). Присоединение молекулы H_2 к кластеру $Al@TiAl_{11}$ в синглетном состоянии должно происходить с малоощутимыми барьерами и выигры-

шем ~ 25 ккал/моль. В триплетном состоянии разница в энергиях реагента **1M** и продукта **4M** снижается до ~ 15 ккал/моль, разделяющий их барьер h не слишком велик (~ 9 ккал/моль) и может быть преодолен при умеренно повышенных температурах.

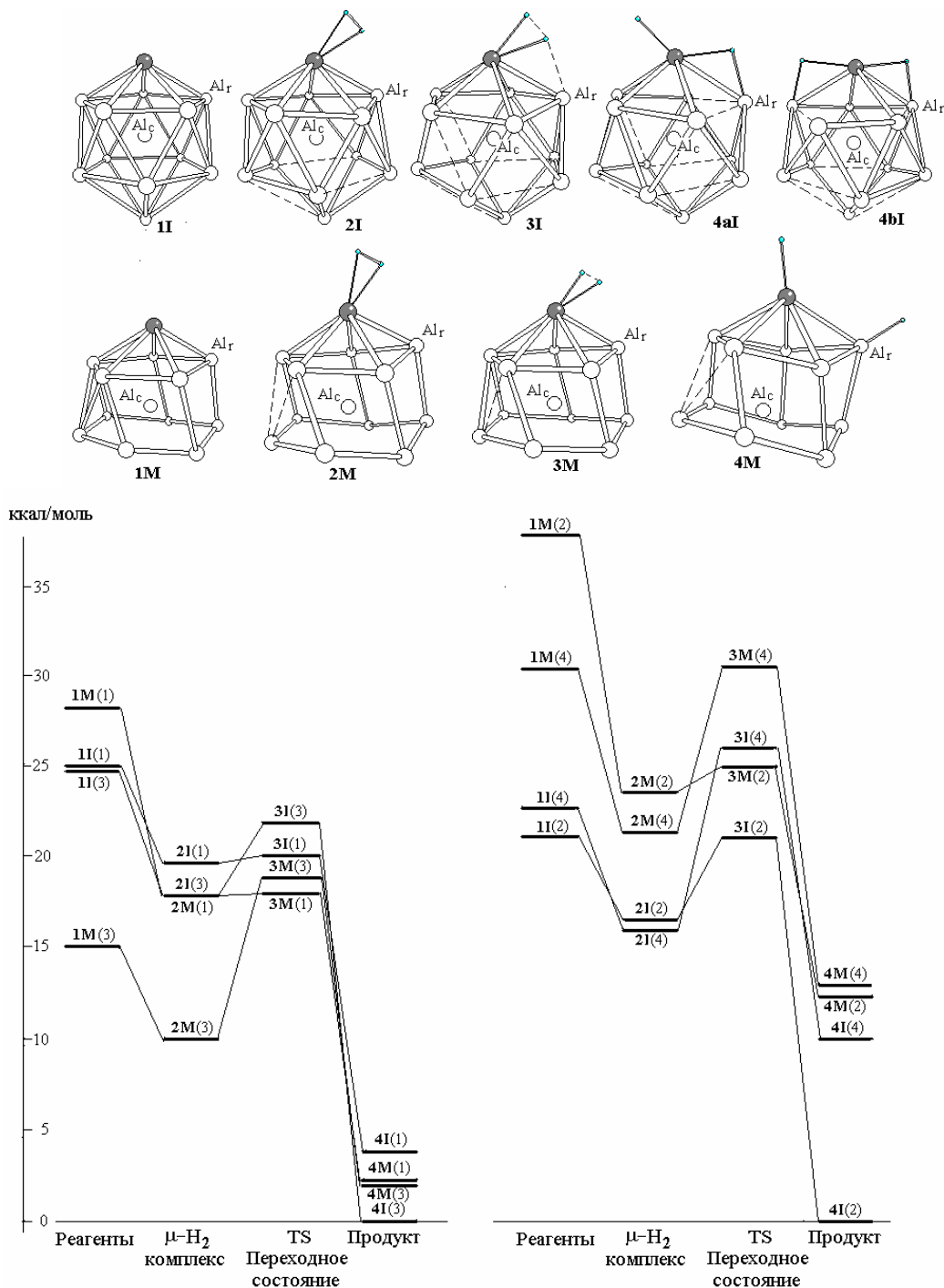


Рис. 3. Оптимизированные ключевые структуры и энергетические диаграммы вдоль реакций (5) и (6) [28].

В ходе реакций (5) и (6) каркас $Al@TiAl_{11}$ претерпевает значительные деформации. На разных стадиях реакций оптимизированные структуры каркаса оказываются промежуточными между «икосаэдром» и «шатром», а в ряде случаев эти два типа структур легко трансформируются друг в друга.

Потенциальный барьер у Ti-допированных

алюминидов значительно ниже, чем у гомоядерных алюминиевых кластеров и аналогов, допированных атомами непереходных элементов. Можно полагать, что допирование атомами титана должно существенно смягчать условия гидрирования. Легче других должна протекать реакция с нейтральным кластером $Al@TiAl_{11}$ (**1M**) в основном триплетном состоянии. В вопросах об-

ратимости подобных реакций их селективность по мультиплетности электронного состояния очень важна. Важную роль играет также внешний заряд кластера.

Расчеты свидетельствуют также о том, что в реакциях с кластерами, которые содержат два или несколько атомов титана (или других переходных металлов), образующих общее ребро или общую грань, барьеры гидрирования имеют тенденцию к повышению по сравнению с кластерами типа $TiAl_{12}$ за счет образования связей металл–металл между допантами

Вышеказанное относится к начальной стадии гидрирования. Следующей стадией является миграция атомов H по поверхности металлического каркаса с тем, чтобы «очистить» атом Ti и его ближайшее окружение, восстановить способность допанта хемосорбировать следующие молекулы H_2 и выполнять функцию каталитического центра на каждом новом цикле. Согласно расчетам [27, 28], барьеры $h_{\text{мигр}}$ миграции атомов H_{Ti} и H_{Al} над ребрами и гранями кластеров $Al@Al_{12}H_2$ и $Al@TiAl_{11}H_2$ лежат в интервале 4–6 ккал/моль и позволяют полагать, что миграция атомарного водорода может происходить уже при умеренно повышенных температурах. Существенно, что эти барьеры $h_{\text{мигр}}$ как правило, остаются ниже барьера $h_{\text{гидр}}$, так что первая стадия реакции диссоциативного присоединения H_2 к ребру $Ti-Al_r$ в большинстве случаев оказывается критической. Отметим, что миграция атомов H связана с одновременными значительными деформациями каркаса Al_{13} вплоть до смены его структурного мотива. Присоединение второй и третьей молекул H_2 происходит по тому же механизму с не слишком сильно отличающимися значениями энергий и активационных барьеров.

Разумеется, для более точного и полного понимания совокупности процессов при гидрировании алюминидных кластеров необходимо динамическое рассмотрение задачи на базе более подробных и точных расчетов ППЭ, что выходит за рамки настоящего обзора. Мы ограничиваемся «статическим» подходом и качественными выводами.

III.2. Реакции с молекулами метана и этана [29]

На рис. 4 приведены ключевые структуры и энергетическая диаграмма реакций (7) – (9) диссоциативного присоединения молекул метана и этана к кластеру $TiAl_{12}$ в синглетном и триплетном состояниях.

В слабо связанном адсорбционном комплексе $Al_{12}Ti \cdot CH_4$ молекула CH_4 координирована тридентантно в синглетном и бидентантно в триплетном состояниях и может квази-свободно вращаться в координационной сфере атома Ti. Рассчитанная энергия хемосорбции метана (при сохранении мультиплетности электронного состояния) оценивается ~8.4 ккал/моль для синглета и ~5.1 ккал/моль для триплета, что немного выше энергии хемосорбции молекулы H_2 и позволяет предположить энергетическую предпочтительность адсорбции метана из смеси метан – водород.

В переходном состоянии **2b** (TS) «активная» связь C–H* располагается над атакованным ребром $Ti-Al_r$. При переходе из адсорбционного комплекса **1b** в **2b** (TS) она удлиняется почти на 0.50 Å и практически разрывается, метильная группа связывается с атомом Ti, а атом H – с соседним атомом Al_r . Одновременно в **2b** (TS) имеет место деформация металлического кластера с удлинением прилежащих ребер на: ~0.10 – 0.15 Å. Барьер диссоциативного присоединения CH_4 (ниже $h_{\text{дп}}$) оценивается ~9.6 ккал/моль в синглетном и вдвое выше (~20.4 ккал/моль) в триплетном состояниях.

В первичном продукте **2c** с ковалентными связями $Ti-CH_3$ и Al_r-H атакованное ребро $Ti-Al_r$ практически разрывается, а наклонные ребра Al_r-Al_b растягиваются до ~2.9 Å. Энергия реакции (7) составляет ~19.4 ккал/моль в синглетном и втрое меньше (~6 ккал/моль) в триплетном состояниях. Можно полагать, что первая стадия диссоциативной адсорбции CH_4 на $Al_{12}Ti$ в синглетном состоянии будет протекать в более мягких условиях, нежели в триплетном.

Миграционные барьеры $h_{\text{мигр}}(CH_3)$ на пути смещения метильной группы от Ti к ближайшему свободному атому Al, отвечающие переходному состоянию **2d** (TS) с мостиковым положением CH_3 над активным ребром $Ti-Al_r$, составляют ~6 ккал/моль в синглетном и ~9.5 ккал/моль в триплетном состояниях и весьма близки (в пределах расчетной погрешности) к соответствующим значениям $h_{\text{мигр}}(H)$ у гидридных систем. $Al_{12}Ti(H)_2$. В триплетном состоянии первая стадия присоединения CH_4 остается лимитирующей. В синглетном состоянии оба барьера, $h_{\text{мигр}}(CH_3)$ и $h_{\text{дп}}$, сопоставимы

После миграции CH_3 -группы и «освобождения» атома Ti возможно присоединение второй молекулы CH_4 к $Al_{12}Ti(CH_3)(H)$ (**2e**) по тому же механизму. Соответствующий барьер $h_{\text{дп}}$ составляет ~8–10 ккал/мол. Согласно расчетам, присоединение второй молекулы метана (по сравнению с первой) должно происходить с меньшим энергетическим эффектом и более низким активационным барьером.

Аналогичная реакция с этаном может идти по двум каналам, (8a) и (8б), через внедрение в связи C–H или C–C, с образованием этильного $Al_{12}Ti(C_2H_5)(H)$ или диметильного $Al_{12}Ti(CH_3)_2$ продуктов. На рис. 4 изображены структуры адсорбционного комплекса $Al_{12}Ti \cdot C_2H_6$, в котором молекула этана координирована одной метильной группой (**1c**) и как «μ-лиганд» **1e**. Замещение атома H в метане на метильную группу слегка усиливает взаимодействие Ti – алкан и упорнчает этановый адсорбционный комплекс **1c** на ~2 ккал/моль по сравнению с метановым **1ab**, так что в смеси легких алканов адсорбция этана, вероятно, будет немного более предпочтительной.

Из рис. 4 видно, что у первого канала (8a) при переходе из комплекса **1c** в переходное состояние **3a** (TS) связь C–C активируется слабо, зато связь C–H растягивается почти на 0.4 Å и ослабляется

столь же сильно, как и в переходном состоянии **2b** (TS) в реакции (7) с метаном, а атом H в **3a** (TS) занимает мостиковое положение между атомами C и Ti с расстояниями $R(\text{HC}) \sim 1.49$ и $R(\text{HTi}) \sim 1.74 \text{ \AA}$ соответственно. В первичном продукте **3b** завершается образование ковалентных связей Ti–Et и Al–H.

Согласно расчетам, реакция (8б) существенно

экзотермична в синглетном и слабо экзотермична в триплетном состояниях: соответствующие энергии оцениваются ~ 22 и ~ 4 ккал/моль. Тем не менее протекание реакции (8б) с разрывом связи C–C маловероятно в обоих спиновых состояниях, или, если и возможно, то при достаточно высоких температурах из-за высокого барьера $h_{\text{дп}} \sim 36 - 38$ ккал/моль. У соответствующего ему переходного состояния **3c** (TS) связь C–C растягивается почти на полангстрема, а вектор, отвечающий единственной мнимой частоте (553i у синглета и 606i у триплета), направлен в сторону полного разрыва этой связи с образованием диметильного продукта **3d**. С кинетической точки зрения канал (8б) значительно менее предпочтителен по сравнению с (8а).

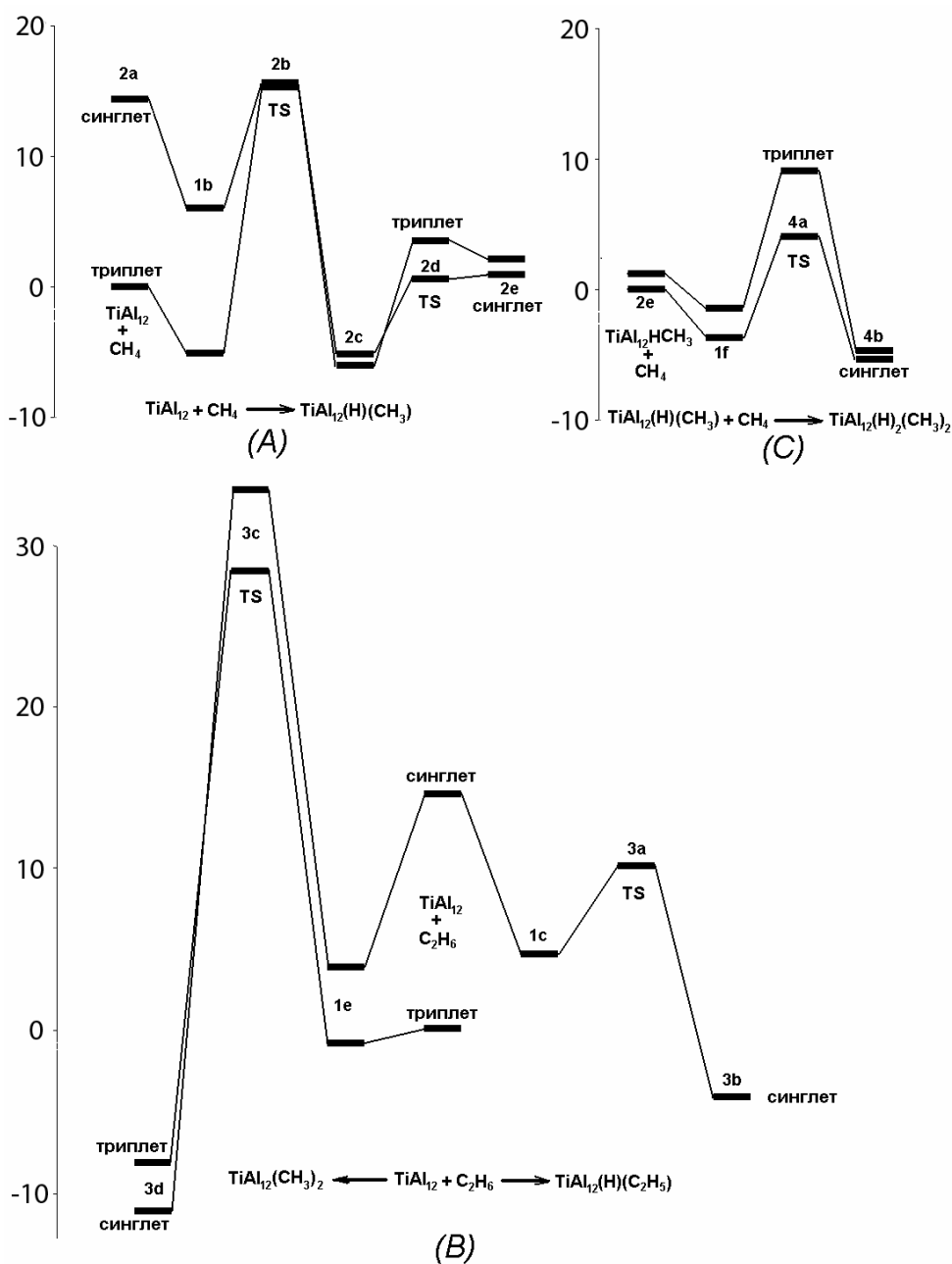


Рис. 4. Оптимизированные ключевые структуры и энергетические диаграммы реакций (7) – (9) диссоциативного присоединения молекул метана и этана к кластеру TiAl₁₂ в синглетном и триплетном состояниях.

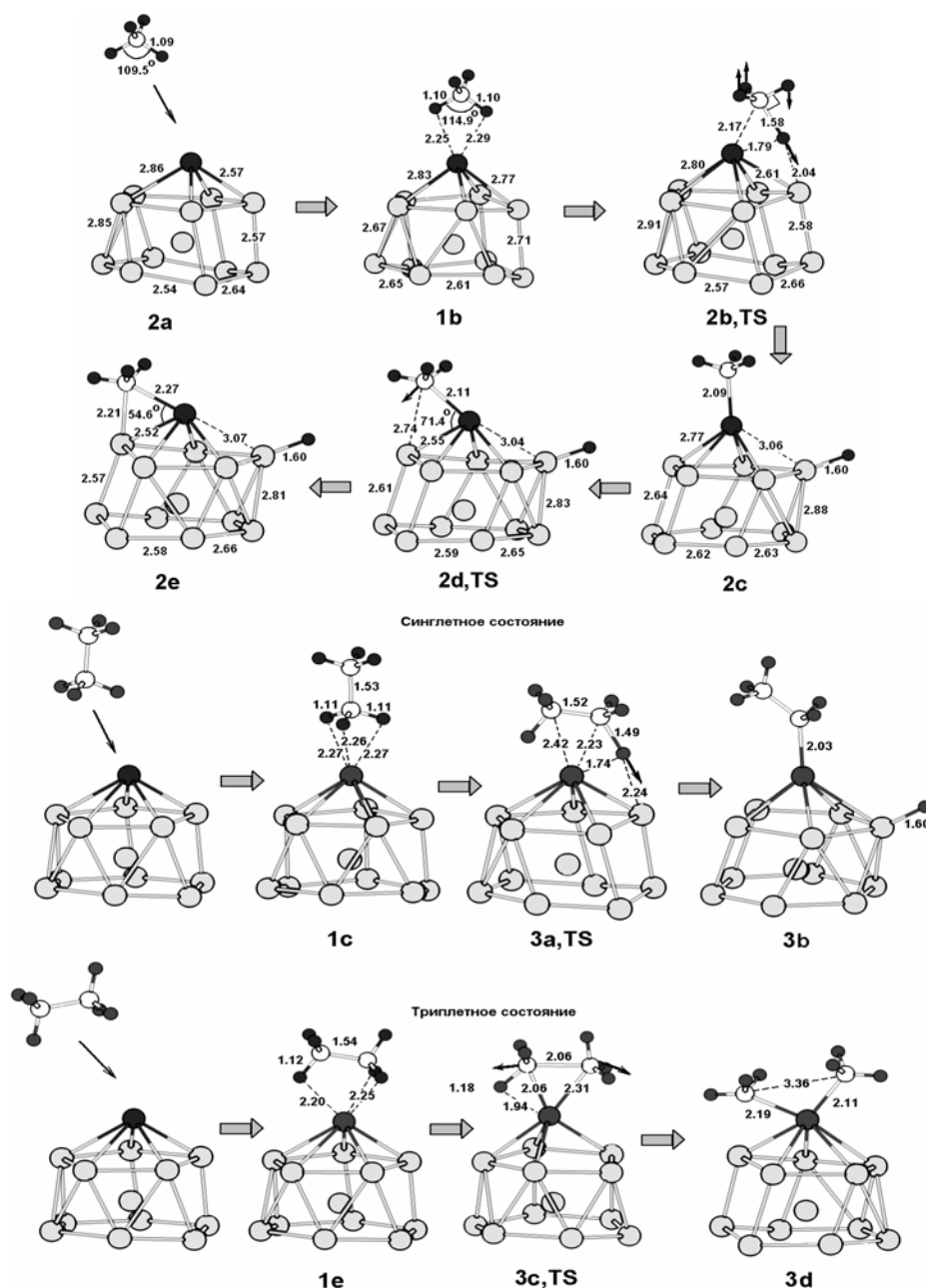


Рис.4. Продолжение.

Заметим, что в реакциях диссоциативного присоединения к кластеру $Al_{12}Ti$ могут участвовать и другие молекулы с иными связями X–H. Некоторые их реакций могут быть более экзотермичными и протекать с более низкими барьерами. В частности, наши расчеты ППЭ реакций типа (7) – (9) с участием гидридов элементов третьего периода показали, что молекулы силана, фосфина и сероводорода без барьера (или с малоощутимыми барьерами) присоединяются к $Al_{12}Ti$ с образованием первичного изомера $Al_{12}Ti(MH_{n-1})(H)$ типа (2c) и выигрышем энергии порядка нескольких десятков ккал/моль. Если подобные гидриды присутствуют в виде примесей, они могут блокировать реакционный центр Ti за счет образования связей Ti–X.

Возможны и другие способы блокирования, например, при координации молекул с кратными связями типа ацетилена или этилена или при окислении кластера $TiAl_{12}$. Согласно нашим рас-

четам, ацетилен и этилен образуют с кластером $TiAl_{12}$ прочные π -комплексы типа с энергиями связей порядка нескольких десятков ккал/моль, которые намного превышают энергии хемосорбции в гидридных и алкановых комплексах. Аналогичные расчеты ППЭ реакций типа (7) – (9) с участием (вместо алканов) окислителей N_2O и NO_2^- свидетельствуют, что в ходе этих реакций атом кислорода отрывается от окислителя и без барьера переходит к атому титана с образованием комплексов $TiAl_{12}O \cdot N_2$ и $TiAl_{12}O \cdot NO^-$, в которых допант блокирован очень прочной связью Ti=O.

Конверсия метана в метанол с участием оксоферрилпорфиринов [30]

Рассмотрим ППЭ реакции (10а) с аксиальной аминогруппой, энергетическая диаграмма которой и оптимизированные структуры особых точек ППЭ приведены на рис. 5. При обозначении структур (типа 2R , 4RC и ${}^6TS-1$) верхний левый

индекс соответствует дублетному, квартетному и секстетному термам соответственно. При обозначении геометрических параметров цифры без ско-

бок соответствуют дублетному, в круглых скобках – квартетному и в квадратных скобках – секстетному состояниям.

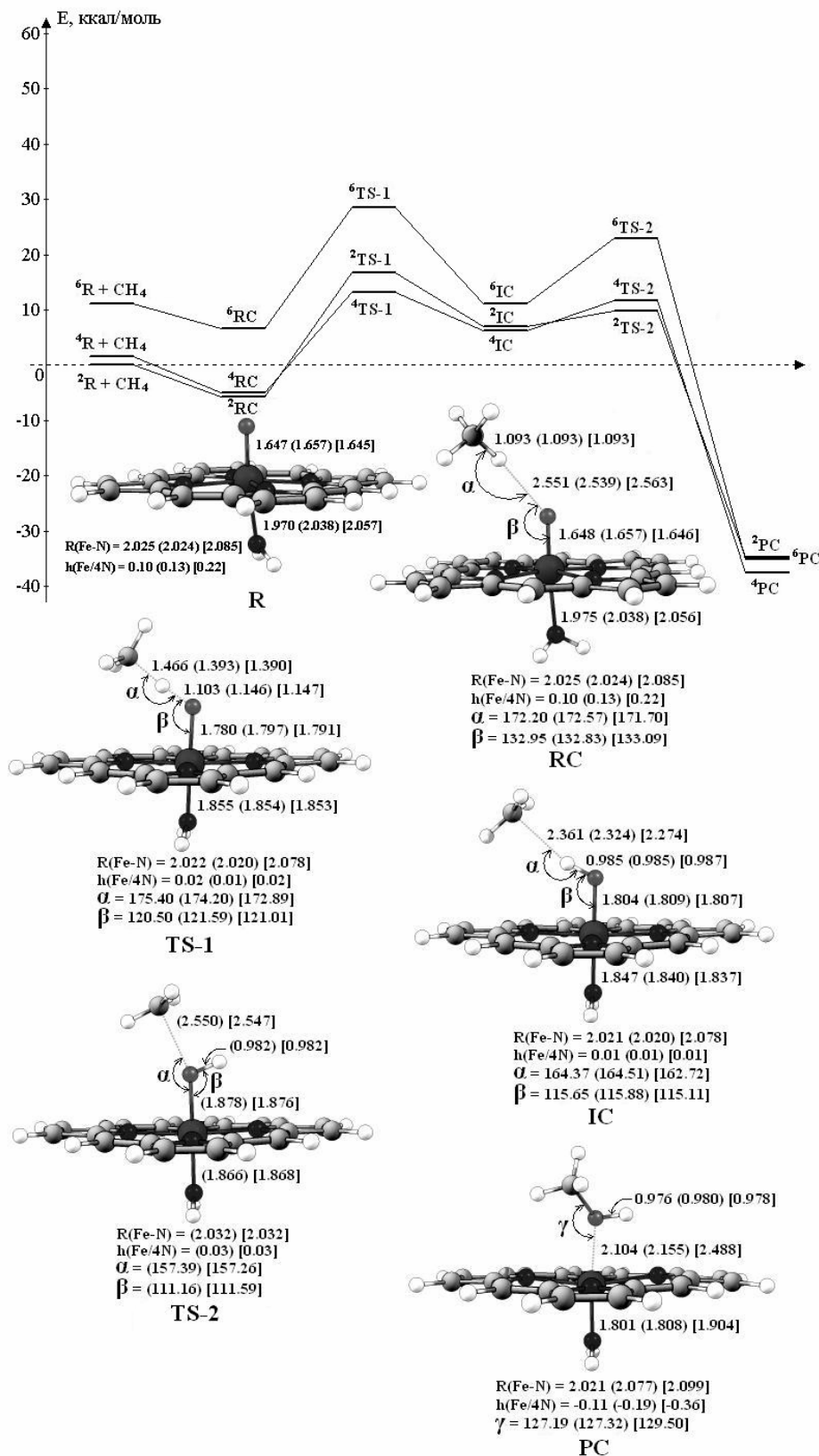
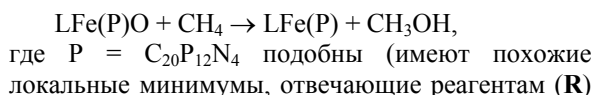


Рис. 5. Оптимизированные структуры особых точек ППЭ и энергетическая диаграмма реакции окисления метана.

Согласно расчетам, на качественном уровне ППЭ у модельных реакций окисления метана в метиловый спирт типа



и продуктам (**P**), похожие переходные состояния (**TS**) и интермеидаты (**IC**). Их лимитирующей стадией обычно оказывается образование промежуточного продукта **IC** через первое переходное состояние **TS-1**. На молекулярном уровне задача сводится к поиску комбинаций металла L (связи L–O), кольца (порфиринового, фталоцианинового и т. д.) и аксиального противолганда L, которым отвечают наиболее низкие значения этого барьера $h(\text{TS-1})$.

Из рис. 5 следует, что дублетное и квартетное состояния у реагента $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})(\text{O})$ (**R**) близки по энергии в пределах ~ 1.5 ккал/моль, а секстет существенно (на ~ 11.1 ккал/моль) менее выгоден. Образование адсорбционного комплекса $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})(\text{O})\cdot\text{CH}_4$ (**RC**) сопровождается выигрышем энергии ~ 5 ккал/моль у квартета и ~ 5.7 ккал/моль у дублета. Переходное состояние **TS-1** имеет одну мнимую частоту, вектор которой отвечает колебаниям мостикового атома Н_б между атомами О феррила и С метана. Интермеидат $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})(\text{O})\text{H}\cdot\text{CH}_3$ (**IC**) лежит на ~ 6.3 и ~ 7.0 ккал/моль выше, чем свободные реагенты $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})(\text{O}) + \text{CH}_4$, и на ~ 6.9 и ~ 9.8 ккал/моль ниже, чем **TS-1**, в квартетном и дублетном состояниях соответственно. Барьер, отвечающий второму переходному состоянию **TS-2**, оценивается ~ 5.3 (квартет), ~ 2.8 (дублет) и ~ 11 (секстет) ккал/моль. Состояние **TS-2** у всех трех мультиплетов имеет мнимую частоту $a \sim 420i - 470i$ с вектором, отвечающим колебаниям CH_3 -группы вдоль линии О – С. Следующий за **TS-2** метанольный комплекс $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**PC**) малостабилен (энергия связи $\sim 2-3$ ккал/моль) и должен легко диссоциировать на свободные продукты $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P}) + \text{CH}_3\text{OH}$ (**P**). Энергетически наиболее выгодный механизм реакций (10а) должен включать дублетный и квартетный термы, которые имеют несколько точек «пересечения». Вклад секстетного терма менее важен.

Структуры $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})\text{O}\cdot\text{CH}_4$ (**RC**), $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})\text{OH}\cdot\text{CH}_3$ (**IC**) и $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**PC**) являются слабосвязанными «адсорбционными» комплексами. Рассчитанные энергии их распада на бесконечно удаленные компоненты варьируют в интервале 3 – 6 ккал/моль. Переходные состояния **TS-1** и **TS-2** лежат вблизи (в некоторых случаях немного выше) диссоциационного предела интермеидата **IC** на бесконечно удаленные $(\text{NH}_2)\text{Fe}(\text{P})\text{OH} + \text{CH}_3$. При достижении второго переходного состояния **TS-2** у квартета, помимо перехода в продукт **PC**, следует учитывать возможность диссоциации **TS-2** на гидроксопорфирин и свободный метильный радикал.

Изменения величины барьера в зависимости от электроотрицательности аксиального лиганда можно проследить на примере ППЭ реакций (10б) – (10в). Согласно расчетам, смена отрицательного эффективного заряда $Z(\text{N})$ на атоме азота в аминной группе ($-0.80 e$) на положительный в

NF_2 -группе ($+0.30 e$) проявляется слабо у структур **R** и **RC**, и вполне отчетливо – в окрестности переходного состояния **TS-1**. При замещении NH_2 на NF_2 связь $\text{Fe}-\text{NX}_2$ в **TS-1** ослабевает и удлиняется на 0.23 \AA , а связь $\text{Fe}-\text{OH}$ упрочняется и укорачивается на 0.07 \AA . Барьер реакции (10б) возрастает до ~ 24 ккал/моль (на ~ 11 ккал/моль выше барьера реакции (10а), так что при замене NH_2 на NF_2 потребуются существенно более «жесткие» условия проведения реакции.

Замещение NH_2 на NLi_2 оказывает противоположный эффект. Увеличение отрицательного заряда $Z(\text{N})$ сопровождается упрочнением и укорочением связи $\text{Fe}-\text{NX}_2$, ослаблением и удлинением связи $\text{Fe}-\text{OH}$ и уменьшением барьера реакции (10в) на ~ 4 ккал/моль, что должно смягчать условия протекания реакции при замещении атомов водорода более электроположительными заместителями.

В [30] были оптимизированы структуры на участке **R** – **RC** – **TS-1** – **IC** реакции (11) с участием «двухпалубного» $\mu\text{-N}$ -комплекса $\text{Fe}(\text{P})=\text{N}-\text{Fe}(\text{P})=\text{O}$. Согласно расчетам, в состояниях $\mu\text{-N}$ -комплекса с мультиплетностями $M = 8$ и 10 центральный атом азота N_c находится примерно посередине между атомами металла. Атом Fe' во втором, нижнем P' -кольце (атомы нижнего лиганда обозначены штрихом) сохраняет четыре неспаренных электрона на всем участке **R** – **RC** – **TS-1** – **IC**, его спиновая плотность $\rho(\text{Fe}')$ варьирует в узких пределах $3.9-4.2 e$. Структура нижнего фрагмента $\text{N}_c-\text{Fe}'(\text{P}')$ остается консервативной. Влияние нижнего порфиринового кольца на верхнюю (активную) часть «двухпалубного» $\mu\text{-N}$ -комплекса оказывается сопоставимым с влиянием NH_2 -группы в «однопалубном» аминном комплексе. В первом приближении можно считать, что второе $\text{Fe}'(\text{P}')$ -кольцо ведет себя как эффективный аксиальный противолган, не слишком сильно отличающийся от NH_2 по своему влиянию на активный центр, но обеспечивающий стерическое экранирование центрального атома азота N_c и защищающего последний от взаимодействия с молекулами окислителя типа H_2O_2 . Оцененные активационные барьеры в обоих случаях не опускаются ниже 12 ккал/моль. Наши предварительные расчеты свидетельствуют также, что замена порфиринового кольца **P** на фталоцианиновое **Pc** не вносит принципиальных изменений.

Как уже отмечалось, расчеты выполнены для изолированных систем в газовой фазе при 0К и имеют приближенный характер. Барьеры порядка 10–12 ккал/моль представляются преодолимыми при повышенных температурах, что качественно согласуется с данными [15]. Для более адекватного сопоставления расчетных и экспериментальных данных, полученных в конденсированных средах, необходимы более сложные исследования ППЭ рассматриваемых реакций и динамический подход с учетом окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Махаев В.Д. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 796–821.
2. Grochala W., Edwards P. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 1283–1315.
3. Orimo S., Nakamori Y., Eliseo J. R., Zuttel A., Jensen C.M. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4111–4132.
4. Bogdanovic B., Felderhoff M., Kaskel S., Pommerin A., Schlichte K., Schuth F. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1012–1015.
5. Bogdanovic B., Felderhoff M., Pommerin A., Schuth F., Spielkamp N. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 1198–1201.
6. Soloveichik G., Her J.-H., Stephens P. W., Gao Y., Rijssenbeek J., Andruss V., Zhao J.-C. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4290–4298.
7. Wang P., Kang X.-D., Cheng H.-M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20131–20136.
8. Dompablo M. A. A., Ceder G. // J. Alloys Compd. 2004. V. 364. P. 6–12.
9. Kang J. K., Lee J. Y., Muller R., Goddard W. A. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 10623–10633.
10. Chaudhuri S., Muckerman J. T. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 6952–6058.
11. Shu L., Nesheim J. C., Kauffmann K., Lipscomb J.D., Que L. // Science. 1997. V. 275. P. 515–524.
12. Tshuva E. Y., Lippard S.J. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 987–1018.
13. Kovaleva E.G., Neibergall M.B., Chakrabarty S., Lipscomb J.D. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. P. 475–486.
14. Штейнман А.А. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 1013–1037.
15. Sorokin A.B., Kudrika E.V., Bouchub D. // Chem. Commun. 2008. P. 2562–2564.
16. Charkin O.P., Klimenko N.M., Moran D., Mebel A.M., Charkin D.O., Schleyer P.v.R. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 6913–6922.
17. Charkin O.P., Klimenko N.M., Moran D., Mebel A.M., Charkin D.O., Schleyer P.v.R. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 47. P. 11594–11602.
18. Charkin O.P., Charkin D.O., Klimenko N.M., Mebel A.M. // Faraday Discuss. 2003. V. 124. P. 215–237.
19. Charkin O.P., Charkin D.O., Klimenko N.M., Mebel A.M. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 365. P. 494–504.
20. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. Suppl. P. S17–S40.
21. Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. С. 1856–1867.
22. Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. С. 2039–2051.
23. Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. С. 2041–2051.
24. Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1015–1024.
25. Михайлин А.А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 77–81.
26. Михайлин А.А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 135–139.
27. Кочнев В.К., Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1175–1187.
28. Чаркин О.П., Кочнев В.К., Клименко Н.М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1345–1354.
29. Кочнев В.К., Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. С. 68–78.
30. Чаркин О.П., Макаров А.В., Клименко Н.М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1493–1502.
31. Gaussian 03, Revision C.01. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
32. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
33. Lee C., Yang W., Parr R. G. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 785–789.
34. Li X., Wang L. S. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 153404.
35. Grubisic A., Li X., Stokes S.T., Cordes J., Gantefoer G.F., Bowen K.H., Kiran B., Jena P., Burgert B., Schnoekel H. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5969–5975.