

ПРОЦЕССЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ТОЧНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Г.В. Гиричев, Н.И. Гиричева, Л.С. Кудин, В.Г. Соломоник, Н.В. Белова, М.Ф. Бутман, Д.А. Вьялкин, А.М. Дунаев, А.В. Ерошин, Ю.А. Жабанов, А.В. Краснов, Л.Е. Кузьмина, И.А. Кузьмин, И.Ю. Курочкин, В.Б. Моталов, И.С. Наваркин, О.А. Пименов, А.Е. Погонин, В.В. Слизнев, А.Н. Смирнов, Н.В. Твердова, С.А. Шлыков

Георгий Васильевич Гиричев (ORCID 0000-0003-0264-3408)*, Нина Ивановна Гиричева (ORCID 0000-0001-7064-0693), Лев Семенович Кудин (ORCID 0000-0003-1241-0683), Виктор Геннадьевич Соломоник (ORCID 0000-0003-1185-7213), Наталья Витальевна Белова (ORCID 0000-0002-5846-6896), Дмитрий Александрович Вьялкин (ORCID 0009-0008-1377-3391), Анатолий Михайлович Дунаев (ORCID 0000-0002-3399-0341), Алексей Валерьевич Ерошин (ORCID 0000-0002-7788-7231), Юрий Александрович Жабанов (ORCID 0000-0001-8249-5534), Александр Викторович Краснов, Илья Алексеевич Кузьмин (ORCID 0000-0002-3570-1929), Иван Юрьевич Курочкин (ORCID 0000-0003-0748-4215), Владимир Борисович Моталов (ORCID 0000-0003-1504-3022), Олег Александрович Пименов (ORCID 0000-0003-0172-0678), Валерий Викторович Слизнев (ORCID 0000-0003-4377-616X), Александр Николаевич Смирнов (ORCID 0000-0002-3792-734X), Наталия Вячеславовна Твердова (ORCID 0000-0002-0401-0770)

Кафедра физики, Ивановского государственного химико-технологического университета, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: g.v.girichev@mail.ru*

Михаил Федорович Бутман (ORCID 0000-0001-6575-6958), Александр Евгеньевич Погонин (ORCID 0000-0002-5389-6109)

Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановского государственного химико-технологического университета, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

Любовь Евгеньевна Кузьмина (ORCID 0000-0002-3295-2458), Илья Сергеевич Наваркин (ORCID 0000-0001-7083-237X), Сергей Александрович Шлыков (ORCID 0000-0003-4433-3395)

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановского государственного химико-технологического университета, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

Кратко рассмотрены структурные, спектроскопические и термодинамические исследования, выполненные в научных лабораториях кафедры физики Ивановского государственного химико-технологического университета в последние 5-10 лет.

Ключевые слова: молекулярная структура, термодинамика парообразования, макрогетероциклы, галогениды металлов, бета-дикетонаты, ионные жидкости

Для цитирования:

Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Кудин Л.С., Соломоник В.Г., Белова Н.В., Бутман М.Ф., Вьялкин Д.А., Дунаев А.М., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А., Краснов А.В., Кузьмина Л.Е., Кузьмин И.А., Курочкин И.Ю., Моталов В.Б., Наваркин И.С., Пименов О.А., Погонин А.Е., Слизнев В.В., Смирнов А.Н., Твердова Н.В., Шлыков С.А. Процессы парообразования и точная молекулярная структура ряда органических и неорганических соединений, перспективных для использования в технологиях с участием газовой фазы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 11–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6850j.

For citation:

Girichev G.V., Giricheva N.I., Kudin L.S., Solomonik V.G., Belova N.V., Butman M.F., Vyalkin D.A., Dunaev A.M., Eroshin A.V., Zhabanov Yu.A., Krasnov A.V., Kuzmina L.E., Kuzmin I.A., Kurochkin I.Yu., Motalov V.B., Navarkin I.S., Pimenov O.A., Pogonin A.E., Sliznev V.V., Smirnov A.N., Tverdova N.V., Shlykov S.A. Vaporization processes and accurate molecular structure of a number of organic and inorganic compounds promising for use in technologies involving the gas phase. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 11–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6850j.

VAPORIZATION PROCESSES AND ACCURATE MOLECULAR STRUCTURE OF A NUMBER OF ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS PROMISING FOR USE IN TECHNOLOGIES INVOLVING THE GAS PHASE

G.V. Girichev, N.I. Giricheva, L.S. Kudin, V.G. Solomonik, N.V. Belova, M.F. Butman, D.A. Vyalkin, A.M. Dunaev, A.V. Eroshin, Yu.A. Zhabanov, A.V. Krasnov, L.E. Kuzmina, I.A. Kuzmin, I.Yu. Kurochkin, V.B. Motalov, I.S. Navarkin, O.A. Pimenov, A.E. Pogonin, V.V. Sliznev, A.N. Smirnov, N.V. Tverdova, S.A. Shlykov

Georgy V. Girichev (ORCID 0000-0003-0264-3408)*, Nina I. Giricheva (ORCID 0000-0001-7064-0693), Lev S. Kudin (ORCID 0000-0003-1241-0683), Victor G. Solomonik (ORCID 0000-0003-1185-7213), Natalia V. Belova (ORCID 0000-0002-5846-6896), Dmitriy A. Vyalkin (ORCID 0009-0008-1377-3391), Anatoliy M. Dunaev (ORCID 0000-0002-3399-0341), Alexey V. Eroshin (ORCID 0000-0002-7788-7231), Yuri A. Zhabanov (ORCID 0000-0001-8249-5534), Alexander V. Krasnov, Ilya A. Kuzmin (ORCID 0000-0002-3570-1929), Ivan Yu. Kurochkin (ORCID 0000-0003-0748-4215), Vladimir B. Motalov (ORCID 0000-0003-1504-3022), Oleg A. Pimenov (ORCID 0000-0003-0172-0678), Valery V. Sliznev (ORCID 0000-0003-4377-616X), Alexander N. Smirnov (ORCID 0000-0002-3792-734X), Nataliya V. Tverdova (ORCID 0000-0002-0401-0770)

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: g.v.girichev@mail.ru*

Mikhail F. Butman (ORCID 0000-0001-6575-6958), Alexander E. Pogonin (ORCID 0000-0002-5389-6109)

Department of Ceramics Technologies and Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

Lyubov E. Kuzmina (ORCID 0000-0002-3295-2458), Ilya S. Navarkin (ORCID 0000-0001-7083-237 X), Sergey A. Shlykov (ORCID 0000-0003-4433-3395)

Department of Physical and Colloid chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

Structural, spectroscopic and thermodynamic studies carried out in the scientific laboratories of the Physics Department of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology in the last 5-10 years are briefly reviewed.

Key words: molecular structure, thermodynamics of vaporization, macroheterocycles, metal halides, beta-diketonates, ionic liquids

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на огромное количество публикаций по химии координационных соединений, они по-прежнему остаются главными объектами внимания исследователей вследствие своих физико-химических свойств, делающих их перспективными для практического использования, а также во многих случаях из-за относительной простоты получения (синтеза). Среди привлека-

ющих исследователей тем особое место традиционно занимает химия парообразного состояния галогенидов металлов, бета-дикетонатов, макрогетероциклических комплексов металлов и т.п., включая данные о процессах парообразования, геометрическом строении присутствующих молекулярных форм и специфике химической связи в координационном центре. Многие из соединений этих классов способны переходить в газовую фазу

конгруэнтно, а также обладают высокой химической и термической устойчивостью, что делает их привлекательными для использования в процессах формирования упорядоченных тонких пленок, нанокompозитных материалов с сенсорными и нелинейными свойствами.

Для предсказания оптимальных условий формирования таких структур с участием газовой фазы и понимания протекающих при этом процессов ключевыми являются свойства индивидуальных соединений, такие как степень конгруэнтности и термодинамические характеристики парообразования, вид молекулярных форм, существующих в паре при разных температурах, строение этих форм, природа химической связи в координационном центре.

Структура кристаллов большинства соединений этих классов широко изучена методом РСА, и для молекулярных кристаллов можно отчетливо видеть структуру отдельных молекул, которые несут на себе отпечаток межмолекулярного взаимодействия. В то же время экспериментальные данные о строении изолированных, т. е. невозмущенных коллективным взаимодействием, молекул гораздо более бедны.

Важно отметить, что данные для свободных молекул, т. е. когда отсутствуют коллективные взаимодействия, вносящие трудно предсказуемые возмущения молекулярной структуры, как это характерно для конденсированного состояния, имеют особую ценность. Исследуя свободные молекулы, можно с наибольшей достоверностью установить их индивидуальные свойства, понять и количественно описать тонкие детали их строения и внутримолекулярной динамики, определяющих, в итоге, поведение молекулы во всевозможных процессах, и использовать эти данные для предсказания и объяснения свойств этих соединений в газообразном и в конденсированном состоянии.

Данный обзор охватывает ряд работ последних лет, выполненных в лабораториях кафедры физики ИГХТУ, созданных на базе основанной в 70-е годы XX в. проф. К.С. Красновым Лаборатории молекулярных параметров. В обзоре рассмотрены исследования строения металлокомплексов, а также отдельных органических соединений, в том числе и способных выступать в качестве лигандов. Поскольку экспериментальному изучению структуры свободных молекул предшествует перевод вещества из конденсированного состояния в газовую фазу, отдельное внимание уделяется рассмотрению процессов парообразования и видам молекулярных форм, сосуществующих

при разных температурах. Во многих случаях изучение парообразования представляет собой самостоятельную задачу и направлено на определение термодинамических характеристик этого процесса в случае его конгруэнтного характера.

Наиболее информативным методом изучения процессов парообразования и мониторинга состава образующегося пара рассматриваемых соединений является масс-спектрометрия в различных ее вариантах, а в сочетании с эффузионным методом Кнудсена масс-спектрометрия становится мощным методом получения термодинамических характеристик реакций с участием газовой фазы.

В настоящее время основным экспериментальным методом определения геометрического строения свободных многоатомных молекул является газовая электронография (ЭГ) [1]. Этот метод не имеет ограничений по типу симметрии исследуемых молекул и может быть успешно использован для изучения строения молекул, содержащих от двух до ста и более атомов.

В основе метода газовой электронографии лежит явление упругого рассеяния пучка быстрых электронов на струе пара исследуемого вещества. Газовая электронография является интегральным методом, поскольку каждая точка регистрируемой дифракционной картины содержит информацию обо всех молекулярных формах, присутствующих в исследуемом паре, а получаемые структурные параметры оказываются усредненными по всем вращательным, колебательным и электронным состояниям, заселенным в условиях эксперимента. Однако структурный анализ может дать геометрические параметры молекулы, приближенные к равновесным, если учесть специфику ядерной динамики.

Расшифровка дифракционной картины возможна, если известен состав пара в рассеивающем объеме электронографа. Заключение о составе исследуемого пара делается на основе косвенных данных, в том числе масс-спектрометрических, и затем проверяется в ходе структурного анализа. Для упрощения этой задачи использован комплекс аппаратуры «электронограф/масс-спектрометр» (ЭГ/МС), позволяющий вести непрерывный мониторинг состава паров, поступающих в ионизационную камеру масс-спектрометра из рассеивающего объема электронографа [1].

В последние годы в лаборатории молекулярных параметров ИГХТУ произошел переход к изучению строения молекул, состоящих из большого числа атомов. С целью адаптации методик

обработки экспериментальных данных для таких объектов был разработан ряд программных средств. Для первичной обработки экспериментальных данных газовой электронографии с помощью микрофотометра разработаны программы MDProc и IDP [2]. С целью учета эллиптичности дифракционной картины и увеличения выборки экспериментальных данных реализована программа Z²IDP, использующая отсканированную дифракционную картину [2, 3]. Одним из этапов разработки подходов к обработке результатов ЭГ экспериментов для молекул, состоящих из большого числа атомов, стала разработка программного обеспечения (ПО) VibModule [4] для решения колебательной задачи. Также было разработано ПО GedModule [5], использующее новый алгоритм обработки результатов экспериментов газовой электронографии, который включает в себя пересчет амплитуд и колебательных поправок с разными значениями масштабных коэффициентов на каждом шаге оптимизации. Полученные молекулярные структуры и другие данные, содержащиеся в выходных файлах программ, могут быть визуализированы с помощью разработанных программ Chemcraft и KcedGraph [6]. Программа Chemcraft отображает трехмерную структуру исследуемой молекулы со стартовыми и оптимизированными структурными параметрами.

Мощным методом определения молекулярных характеристик являются квантово-химические расчеты, которые проводятся как самостоятельные исследования, так и как дополняющие эксперимент.

СТРУКТУРА И ЭНЕРГЕТИКА МОЛЕКУЛ

Строение и энергетика порфиринов металлов

Порфирины и их металлокомплексы являются перспективными материалами во многих наукоемких отраслях, в том числе при производстве химических сенсоров, фотовольтаических приборов, изделий микроэлектронной техники. В связи с высокой термической и химической стабильностью данных соединений формирование тонких пленок может осуществляться с помощью термического вакуумного напыления. Несмотря на большое количество статей, посвященных исследованию процессов парообразования металлопорфиринов, в литературе вплоть до работы [7], проведенной нами, наблюдалось полное отсутствие экспериментальных данных о строении молекул данного класса в газовой фазе. К настоящему моменту имеется целый ряд работ по электро-

нографическому исследованию структуры как порфиринов, так и их металлокомплексов [7-14].

Изучение больших макроциклических соединений с различными заместителями (рис. 1) осложняется необходимостью рассмотрения их конформационного многообразия. На примере этиопорфиринов меди и цинка **CuEP-II**, **ZnEP-II**, и галоген-замещенных тетрафенилпорфиринов **H₂P-4C₆H₄F**, **H₂P-4C₆H₄Br** проведена работа [9, 10, 13, 15], позволившая очертить общие перспективы метода ЭГ в отношении определения конформационного состава молекул с этильными и фенильными заместителями в макроцикле. Результаты моделирования свидетельствуют о возможности надежного экспериментального определения расстояний между химически связанными атомами, в то время как изучение конформационного многообразия в ряде случаев находится на пределе возможностей метода.

Исследовано влияние природы центрального атома на строение порфиринового фрагмента. В молекулах порфиринов металлов, которые уменьшают координационную полость, может проявляться ruffling-искажение. Этот тип искажения вызван уменьшением межъядерных расстояний в координационном центре при комплексообразовании ниже определенного предела. Теоретические расчеты не дали однозначного ответа относительно наличия ruffling-искажения в молекуле октаметилпорфирина никеля **NiOMP**. В рамках нетривиального ЭГ исследования строения **NiOMP** было использовано большое количество подходов к структурному анализу, которые отличались друг от друга (а) исходными геометрическими параметрами, полученными с помощью различных квантово-химических (КХ) расчетов; (б) колебательными поправками и стартовыми амплитудами колебаний; (в) схемой независимого варьирования параметров молекулы; (г) вариантами изменения силового поля при структурном анализе. Экспериментальные результаты позволяют утверждать, что в свободной молекуле **NiOMP** с межъядерным расстоянием $r_{\text{hl}}(\text{Ni-N})=1,948(4)$ Å проявляется ruffling-искажение. Отметим, что в координационной полости порфина размещаются ионы Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , не вызывая сильного искажения макроцикла: электронографически установлено близкое к плоскому строение порфиринового остова в молекулах этиопорфиринов **CoEP-II**[11], **CuOMP**[7], **CuEP-II**[9], **ZnEP-II**[10], **ZnTPP** и **PdTPP**[14] с расстояниями $r_{\text{hl}}(\text{M-N}) = 1,976(5)$, $2,013(5)$, $2,015(4)$, $2,042(5)$, $2,052(5)$, $2,038(5)$ Å, соответ-

ственно. Молекула октаметилпорфирината олова **SnOMP** с гораздо большим расстоянием $r_{\text{H}}(\text{Sn-N})=2,301(9)$ имеет строение симметрии C_{4v} , в которой атом олова выходит из плоскости атомов азота на более, чем 1 \AA , и приводит к куполообразному искажению цикла [8]. При анализе колебательных спектров **CoEP-II**, **NiEP-II**, **CuEP-II**, **ZnEP-II** [16] выделены колебательные моды, коррелирующие с размером полости порфиринового цикла, природой атома металла и наличием ruffling-искажения.

Масс-спектрометрические исследования процессов сублимации рассмотренных металлопорфиринов показывают, что данные соединения переходят в газовую фазу конгруэнтно в виде мономерной формы. Энтальпии сублимации **CoEP-II**, **NiEP-II**, **CuEP-II**, **ZnEP-II** были определены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара «по второму закону термодинамики» и составили 191(1), 189(4), 188(4), 191(4) кДж/моль, соответственно [17]. Типичным для металлопорфиринов является масс-спектр электронной ионизации, состоящий из двух групп пиков, соответствующих однозарядным и двухзарядным ионам, в каждой из которых молекулярный ион имеет наибольшую интенсивность. Остальные пики соответствуют фрагментным ионам, образующимся в результате последовательного отрыва заместителей.

Интересный пример исключительно низкого эффективного положительного заряда на атоме металла в порфириновых комплексах является собой 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат палладия (II) [14]. Сильное донорно-акцепторное взаимодействие в координационном центре между неподеленными парами атомов азота LP(N) и атомными орбиталями атома палладия $4d_{x^2-y^2}$ и $5s$ АО (Pd) приводит к существенному переносу электронной плотности с атомов N на атом Pd, эффективный заряд на котором принимает значение 0,6e в сравнении с 1,2e в аналогичном комплексе цинка (B3LYP/cc-pVTZ (C, N, H), aug-cc-pVTZ-PP(Pd, Zn)).

Строение и энергетика гемипорфиразина, дикарбагемипорфиразина и их металлокомплексов

В данном разделе рассмотрены структура и энергетические характеристики гемипорфиразина, их замещенных аналогов и металлокомплексов.

Масс-спектрометрические исследования процессов сублимации соединений гемипорфиразина **H₂hp**, дикарбагемипорфиразина **H₂dchp** и их трет-бутил-замещенных аналогов **H₂hp-(tBu)₂** и **H₂dchp-(tBu)₂** показывают, что данные соедине-

ния переходят в газовую фазу конгруэнтно в виде мономерной формы [18]. Энтальпии сублимации **H₂hp**, **H₂dchp**, **H₂hp-(tBu)₂** и **H₂dchp-(tBu)₂** были определены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара «по второму закону термодинамики» и составили 191(1), 189(3), 214(5), 178(4) кДж/моль соответственно [18].

Структуры свободных молекул **H₂hp** и **H₂dchp** были определены методом газовой электронографии [19]. Установлено, что геометрическое строение макрогетероциклов характеризуется искажением в форме седла, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов. Искажение структуры молекулы в большей степени в случае **H₂dchp** по сравнению с **H₂hp** вызвано стерическим отталкиванием между четырьмя атомами водорода в координационной полости. Обнаруженное структурное сходство макроциклов нарушается для их анионных форм. Равновесная структура аниона **[hp]²⁻** искажена в форме седла, в то время как структура **[dchp]²⁻** является плоской по результатам квантово-химических расчетов. Эта интересная структурная особенность вызвана отталкиванием между неподеленными парами атомов N изоиндольных фрагментов в случае **[hp]²⁻**, в то время как внутримолекулярные водородные связи N_i...N стабилизируют плоскую структуру **[dchp]²⁻** [19].

Электронная структура металлокомплексов никеля гемигексафизазина и дикарбагемипорфиразина (**Nihp** и **Nidchp**) была изучена методом CASSCF с последующим учетом динамической электронной корреляции с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка (MCQDPT2) [20]. Было установлено, что волновая функция основного состояния **Nidchp** является многодетерминантной, поэтому строение **Nidchp** не может быть определено с использованием однодетерминантного метода теории функционала плотности. Геометрическое и электронное строение комплексов **Mhp** (M = Ca, Ni, Zn) и **Mdchp** (M = Ca, Zn) получено на основе расчетов DFT/PBE0/pcseg-2. Установлено, что равновесные структуры исследованных комплексов обладают точечной группой симметрии C_{2v} , и искажены в форме седла. Результаты NBO-анализа распределения электронной плотности указывают на ионный характер связывания Ca–N в **Ca₂hp** и **Ca₂dchp**, тогда как связи металл-азот в случае комплексов Zn(II) и особенно Ni(II) обладают выраженным ковалентным вкладом [20].

Строение и энергетика гемигексафиазина, его металлокомплексов и тиадиазол-аннелированного гемигексафиазина

Исследование строения молекул гемигексафиазина и его металлокомплексов, а также тиадиазол-аннелированного гемигексафиазина представлено в работах [21-28]. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара определена энтальпия сублимации незамещенного гемигексафиазина, которая составила 252(2) кДж/моль [21]. Методом газовой электронографии и с помощью квантово-химических расчетов определена молекулярная структура незамещенного гемигексафиазина [22]. В работе [24] было изучено полное таутомерное многообразие гемигексафиазина и тиадиазол-аннелированного гемигексафиазина. Обе структуры обладают симметрией D_{3h} .

Проведенное моделирование электронных спектров на основании результатов расчетов методом TDDFT показало, что оба соединения обладают похожим составом спектра. Q-полосы обоих веществ находятся в области 400 нм, что может быть использовано в оптоэлектронных устройствах чтения и записи информации [23].

В работе [25] с помощью квантово-химических расчетов установлено, что в отличие от безметалльного гемигексафиазина, имеющего плоское строение, его комплексы с Y, La и Lu обладают неплоским строением макроцикла симметрии C_s , причем наименьшим искажением плоскости макроцикла обладает комплекс с лантаном, т.к. размер центрального атома наиболее соответствует размеру расширенной координационной полости данного лиганда. Показано, что полость лиганда может подстраиваться под размер центрального атома таким образом, при котором происходит сокращение длины и увеличение прочности координационных связей без изменения периметра внутреннего контура макроцикла. Также определены характеристики координационных связей в комплексах гемигексафиазина [25]. Показано, что неподеленные электронные пары двух атомов азота связи N_1-N_1 тиадиазольных фрагментов лиганда следует рассматривать как единую донорную единицу, а лиганд – как трехдентатный, несмотря на то, что атом металла связан с шестью атомами азота лиганда.

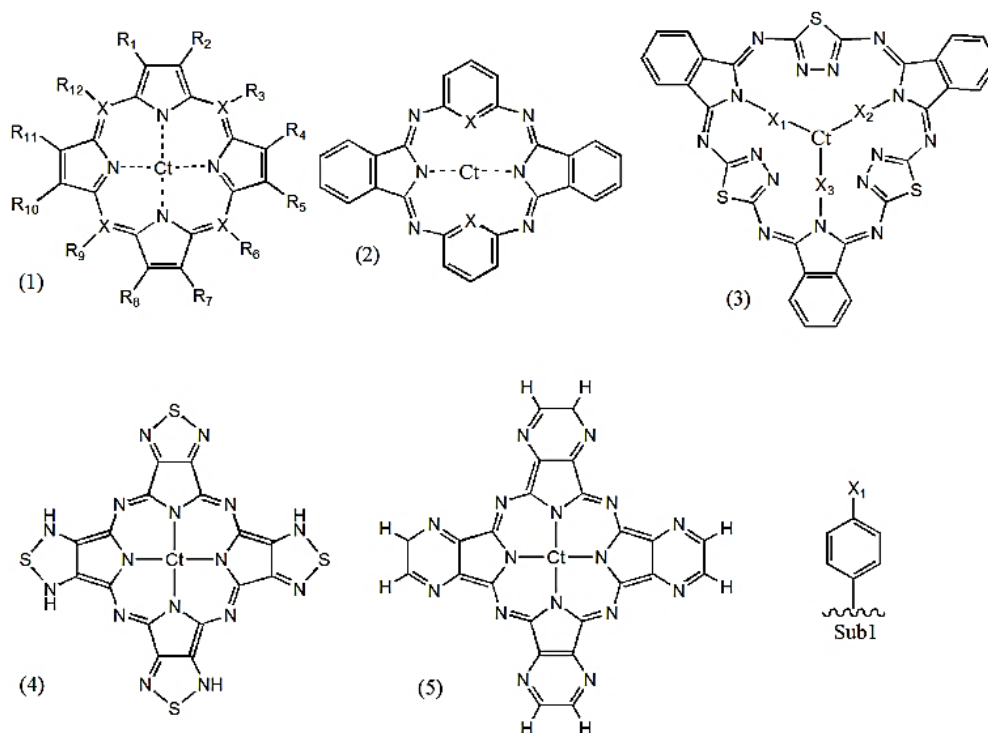


Рис. 1. Строение изученных макрогетероциклических соединений: (1) **CtEP-II**: Ct=Co, Ni, Cu, Zn, X=C, $R_{1,5,7,11}=C_2H_5$, $R_{2,4,8,10}=CH_3$, $R_{3,6,9,12}=H$; **CtOMP**: Ct=Ni, Cu, Sn, X=C, $R_{1,2,4,5,7,8,10,11}=CH_3$, $R_{3,6,9,12}=H$; **H₂P-4C₆H₄X**: Ct=H₂, X=C, $R_{1,2,4,5,7,8,10,11}=H$, $R_{3,6,9,12}=Sub1$, $X_1=F, Br$; **CtTPP**: Ct=Zn, Pd, X=C, $R_{1,2,4,5,7,8,10,11}=X=H$, $R_{3,6,9,12}=Sub1$; **CtPz**: Ct=H₂, Ca, Ni, Zn, X=N; (2) **Cthp**: X=N, Ct=H₂, Ca, Ni, Zn; **Ctdchp**: X=CH, Ct=H₂, Ca, Ni, Zn; (3) **H₃HHp**: $X_{1-3}=H$; **XH₂Hhp**: $X_{1-2}=H$, $X_3=Y$, La, Lu; **{Ct₃X(Hhp)}²⁻**: $X_{1-3}=O$, Ct=Ni, Cu; (4) **CtTXDPz**: Ct=Mg, MgOH₂, Ca, Ni, Zn; (5) **CtTPyzPA**: Ct=H₂, AlO

Fig. 1. Structure of the studied compounds: (1) **CtEP-II**: Ct=Co, Ni, Cu, Zn, X=C, $R_{1,5,7,11}=C_2H_5$, $R_{2,4,8,10}=CH_3$, $R_{3,6,9,12}=H$; **CtOMP**: Ct=Ni, Cu, Sn, X=C, $R_{1,2,4,5,7,8,10,11}=CH_3$, $R_{3,6,9,12}=H$; **H₂P-4C₆H₄X**: Ct=H₂, X=C, $R_{1,2,4,5,7,8,10,11}=H$, $R_{3,6,9,12}=Sub1$, $X_1=F, Br$; **CtTPP**: Ct=Zn, Pd, X=C, $R_{1,2,4,5,7,8,10,11}=X=H$, $R_{3,6,9,12}=Sub1$; **CtPz**: Ct=H₂, Ca, Ni, Zn, X=N; (2) **Cthp**: X=N, Ct=H₂, Ca, Ni, Zn; **Ctdchp**: X=CH, Ct=H₂, Ca, Ni, Zn; (3) **H₃HHp**: $X_{1-3}=H$; **XH₂Hhp**: $X_{1-2}=H$, $X_3=Y$, La, Lu; **{Ct₃X(Hhp)}²⁻**: $X_{1-3}=O$, Ct=Ni, Cu; (4) **CtTXDPz**: Ct=Mg, MgOH₂, Ca, Ni, Zn; (5) **CtTPyzPA**: Ct=H₂, AlO

Выполнено квантово-химическое определение строения асимметричных металлокомплексов гемигексафизина с Y, La и Lu [28]. Установлено, что металлокомплекс с иттрием обладает равновесной структурой симметрии C_{2v} , а комплексы с лантаном и лютецием имеют геометрическое строение симметрий C_s и C_2 , соответственно. По данным TDDFT расчетов установлено, что электронные спектры данных металлокомплексов имеют полосы поглощения в ИК диапазоне [28].

На основании критерия ароматичности NICS установлено, что центральные кольца комплексов $\{Ni_3O(Hhp)\}^{2-}$ и $\{Cu_3O(Hhp)\}^{2-}$ проявляют ароматический характер, в то время как критерий NICS для гемигексафизина и тиадиазол-аннелированного гемигексафизина показывает отсутствие ароматичности [27].

С помощью квантово-химических расчетов установлено строение двухпалубного радикала дианиона $\{K(H_3Hhp)_2\}^{2-}$ [26]. На основании анализа распределения электронной плотности методом NBO показано, что систему можно описать как комплекс, состоящий из иона металла K^+ и двух лигандов $H_3Hhp^{1,5-}$.

Строение и энергетика металлокомплексов порфиразаина, их аннелированных и замещенных производных

В цикле статей [29-36] рассмотрено влияние природы металла и периферийных заместителей на структуру и спектральные свойства комплексов порфиразинов с переходными металлами и представителями лантанидов.

Масс-спектрометрические исследования процессов сублимации соединений тетрадиазолопорфиразаина H_2TTDPz и тетрадиазолопорфиразаината никеля $NiTTDPz$ показывают, что $NiTTDPz$ образует устойчивые потоки частиц в интервале температур $T = 632-717$ K, а сублимация H_2TTDPz сопровождается частичным разложением [34].

С использованием метода DFT (функционалы B3LYP и PBE0) в комбинации с базисными наборами cc-pVTZ рассмотрено влияние атома халькогена ($X = O, S, Se, Te$) на молекулярную и электронную структуру ряда комплексов порфиразаина Mg^{II} с четырьмя 1,2,5-халькогенадиазольными кольцами $MgTXDPz$ и их водных аддуктов $MgTXDPz(OH_2)$ [29]. Установлено, что геометрия 1,2,5-халькогенадиазольных колец сильно зависит от атома халькогена.

Геометрическое и электронное строение комплексов MPz и $MTTDPz$ ($M = Fe, Co$) в основном и низколежащих возбужденных электрон-

ных состояниях были определены методом CASSCF с последующим учетом динамической корреляции методом MCQDPT2 [36]. Было обнаружено, что волновые функции для синглетных состояний молекул $FePz$ и $FeTTDPz$ имеют сложный состав (относительные энергии этих состояний составляют 97 кДж/моль и 94 кДж/моль, соответственно). По данным MCQDPT2, комплексы кобальта, железа и никеля имеют основные состояния $^2A_{1g}$ и $^3A_{2g}$ соответственно, и волновые функции основного состояния и низколежащих высокоспиновых состояний являются однодетерминантными.

Влияние природы металла (Ca, Ni или Zn) и лиганда (порфиразин или тиадиазол-аннелированный порфиразин) на геометрическое, электронное строение и электронные спектры поглощения комплексов MPz и $MTTDPz$ ($M = Ca, Ni, Zn$) изучено с использованием расчетов методами DFT и TDDFT на уровне B3LYP/pcseg-2 [31, 34]. На основании результатов анализа распределения электронной плотности методами NBO и QTAIM обнаружено существенное различие в природе химических связей $Ca-N_p$ и $Zn-N_p$: при переходе от $Ca(d^0)$ к $Zn(d^{10})$ наблюдается существенное уменьшение вклада ионной составляющей и увеличение вклада ковалентной. Замена лиганда Pz на $TTDPz$ вызывает сильный батохромный сдвиг (~ 70 нм) Q-полосы в электронных спектрах поглощения как для Ca, так и для Zn-комплексов [31].

Влияние природы металла (Y, La, Lu) и лиганда (порфиразин или тиадиазол-аннелированный порфиразин) на геометрию, электронную структуру, электронные и колебательные спектры поглощения макрогетероциклических комплексов было изучено с помощью расчетов методом DFT на уровне B3LYP/pcseg-2 [33]. Было показано, что полость лиганда может подстраиваться под размер центрального атома таким образом, что это приводит к искажению лиганда без изменения структуры периферии макроцикла. Установлено, что распределение электронной плотности в координационной полости комплексов металлов порфиразаина и тетра(1,2,5-тиадиазол)порфиразаина незначительно зависит от природы лиганда и металла. Установлено, что аннелирование тиадиазольными кольцами может усилить влияние металла на спектральные свойства комплексов. Установлено, что в рассчитанных ИК спектрах наиболее интенсивные полосы не могут быть отнесены ни к одной отдельной колебательной моде и являются результатом суперпозиции нескольких колебательных мод [33].

Исследование геометрического и электронного строения тетрапиразинопорфирина (**TPyzPA**), его перхлорированного производного и их комплексов с Al, Ga и In проведено с помощью функционала PBE0-D3 с базисным набором def2-TZVP [35]. Установлено, что расстояние M-X между атомом металла и центром плоскости, образованной четырьмя атомами азота N_p, увеличивается пропорционально размеру атома металла. Структурные параметры макроциклического лиганда **TPyzPA** практически не зависят от природы атома металла и периферического замещения.

В работе [29] показано, что с помощью синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента в сочетании с квантово-химическими расчетами можно получить достоверные структурные параметры молекул, содержащих большое число атомов (100 и более). Достигнутая точность для молекулы окта(трифторметилфенил)порфирина магния показывает, что 137 атомов не является верхним пределом для изучения строения молекул в рамках данного подхода, особенно в случае высокосимметричных молекул.

Строение и энергетика некоторых прекурсоров для синтеза жидких кристаллов

Изучено межмолекулярное взаимодействие в ряде систем, обладающих мезогенными свойствами. Рассчитаны среднеквадратичные амплитуды колебаний фрагментов циклических димеров **A...A** *n-n*-алкилокси- и *n-n*-алкилзамещенных ароматических кислот (**A**) с водородными связями O-H...O и комплексов **A...B...A** с водородными связями O-H...N, где B - 4,4'-бипиридин или 4,4'-азопиридин. Установлена корреляция между амплитудами колебаний концевых метильных групп C(H₃)...C(H₃) димеров и температурами фазовых переходов T_{LC→I} в гомологических рядах алкилоксикоричной, алкилоксибензойной и алкилбензойной кислот, выяснена физическая природа «четно-нечетного» эффекта. С помощью ИКС и квантово-химических расчетов исследовано образование H-комплексов в системах на основе алкилоксибензойных кислот [37, 38].

В масс-спектре *n-n*-пропилоксибензойной кислоты (**ПОбК**), (рис. 2) зарегистрированы ионы, состав которых соответствует мономерной и димерной формам кислоты. Выполнено комплексное ЭГ/МС исследование насыщенных паров **ПОбК**, дополненное квантово-химическими расчетами. Установлено, что при температуре ЭГ эксперимента пар над твердым образцом содержит до 20 мол. % циклических димеров с двумя водород-

ными связями O-H...O. Получены основные геометрические параметры газообразных мономеров и димеров **ПОбК**. Расстояние r(O...O) = 2,574(12) Å в циклическом фрагменте газообразного димера близко к таковому в кристаллической структуре (2,611 Å). Показано, что фрагмент COOH сохраняет свою геометрическую структуру в мономерах, а фрагмент COOH...HOOC с двумя водородными связями – в димерах разных кислот. Энергия межмолекулярного взаимодействия в рассматриваемых димерах кислот, оцененная с помощью КХ расчетов (B97D/6-311++G**) составила заметную величину (> 84 кДж/моль), что является причиной существования димеров в газовой фазе [39].

Структурные и динамические проявления эффекта Яна-Теллера

Развит подход к описанию экспериментальных электронографических данных, базирующийся на определении термически усредненных параметров и расчете колебательных поправок на основе знания 3N-6 размерной ППЭ. Разработана методика оценки термически усредненных g_g параметров молекулы на основе квантово-химически рассчитанной ППЭ. Методика моделирует результаты ЭГ эксперимента в виде теоретической функции радиального распределения f(r). Функция f(r) строится в классическом приближении с использованием аналитически аппроксимированных полноразмерных пересекающихся поверхностей потенциальной энергии, численно полученных при помощи методов квантовой химии. Методика апробирована на примере молекул **LaI₃** [40], **NbCl₄** [41], **NbBr₄** и **NbI₄** [42], **MoF₅** [43]. Выполненные расчеты показали, что адекватное описание ЭГ данных, полученных при высоких температурах, требует учета взаимодействия всех 3N-6 колебательных координат.

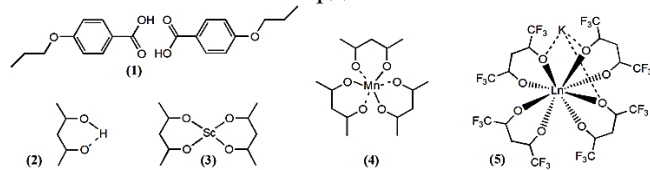


Рис. 2. Строение изученных соединений: (1) **ПОбК**; (2) **Ha-**

сac; (3) **Sc(acac)₂**; (4) **Mn(acac)₃**; (5) **KLn(hfa)₄**

Fig. 2. Structure of the studied compounds: (1) **POBK**; (2) **Ha-**

сac; (3) **Sc(acac)₂**; (4) **Mn(acac)₃**; (5) **KLn(hfa)₄**

Строение молекул бета-дикетонатов металлов

Начиная с 1993 г. в лаборатории изучено строение нескольких десятков молекул бета-дикетонатов и бета-дикетонатов металлов. Часть материала может быть найдена в обобщающих статьях [44-46], а также в серии статей в Журнале структурной химии под общим названием: «Ис-

следование структуры и энергетики β -дикетонатов (номер в серии)».

В последние годы решен ряд сложных структурных задач. Так, например, проявление эффекта Яна-Теллера было изучено для трис-ацетилацетоната марганца $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (рис. 2). Установлено, что испарение $\text{Mn}(\text{acac})_3$ сопровождается его частичным разложением и переходом в газовую фазу, наряду с трис-комплексом, газообразного ацетилацетона **Hacac**. Молекула $\text{Mn}(\text{acac})_3$ характеризуется C_2 симметрией с тетрагонально удлинённым октаэдром MnO_6 ($r_{\text{Mn-O}} = 2,157(16), 1,946(5)$ и $1,932(5)$ Å) [47].

Важный для развития стереохимии бета-дикетонатов результат получен в работе [48] на примере молекулы $\text{Mn}(\text{acac})_2$, свидетельствующий о том, что бис-бета-дикетонатные комплексы d-металлов со сферической d-оболочкой обладают симметрией D_{2d} в отличие от симметрии D_{2h} , характерной для подобных комплексов других d-металлов.

При изучении парообразования гексафторацетилацетонатов лантанидов $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ было обнаружено, что в насыщенном паре они присутствуют в виде димеров и тримеров [49]. Используя двойную двухтемпературную эффузионную ячейку, удалось получить пар, состоящий только из мономеров, и установить их структуру, в основе которой лежит координационный полиэдр симметрии D_3 [50].

Масс-спектрометрический эксперимент по изучению парообразования смешанных биядерных комплексов гексафторацетилацетонатов калия и лантанидов (La, Gd, Lu) показал, что насыщенный пар состоит из комплексов $\text{KLn}(\text{hfa})_4$. Их энтальпия сублимации составила, соответственно, $170,6 \pm 2,1$ (443 K), $166,4 \pm 3,6$ (427 K), $161,8 \pm 2,3$ (420 K) кДж/моль и отражает проявление эффекта лантанидного сжатия [51, 52].

Геометрическое и электронное строение комплексов $\text{KLn}(\text{hfa})_4$, где Ln = La, Gd, Lu, (рис. 2), изучено при совместном использовании ЭГ/МС эксперимента и квантово-химических расчетов DFT/PBE0. Все молекулы имеют симметрию C_1 с атомом лантанида в центре координационного полиэдра LnO_8 , а атом калия координирован тремя лигандами с образованием трех связей К-О и трех связей К-Ф. Один лиганд **hfa** не связан с атомом калия [52].

В экспериментах по перегреву паров трис-бета-дикетонатов элементов подгруппы скандия обнаружилась склонность к термическому разложению трис-формы с образованием бис-радикала

[53]. В недавней работе [54] была изучена структура бис-радикала $\text{Sc}(\text{acac})_2$, образованного посредством перегрева насыщенного пара $\text{Sc}(\text{acac})_3$ до 812 K. Установлено, что радикал $\text{Sc}(\text{acac})_2$ существует в электронном состоянии $^2B_{3g}$ и характеризуется симметрией D_{2h} с плоским расположением хелатных фрагментов.

Структура и конформационные свойства силациклогексанов

Изучены структура и конформационные свойства производных циклогексана как с экзо-, так и с эндоциклическим замещением (см. пример на рис. 3). Замена атома углерода в цикле другим атомом (S, O, N, Si, P и др.) изменяет физические, химические, физиологические свойства соединений, а также их биологическую активность.

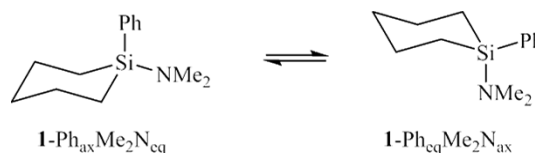


Рис. 3. Конформеры с экваториальным и аксиальным расположением экзоциклических заместителей на примере

1-(Me₂N, Ph)-1-силациклогексана

Fig. 3. The conformers of 1-(Me₂N, Ph)-1-silacyclohexane with equatorial and axial positions of the substituent

Исследование серии силациклогексанов, в которых один или несколько атомов углерода цикла замещены на кремний, обнаружило конформационное многообразие в расположении экзозаместителей, причем в большинстве случаев наблюдается заметное нарушение характерного для производных циклогексана т.н. «экваториального правила», заключающегося в предпочтительном экваториальном расположении заместителя нежели в аксиальном. Сдвиг предпочтения в пользу аксиальных конформеров обусловлен, в первую очередь, удлинением связи «цикл-заместитель» и, как следствие, снижением стерических затруднений [55-58].

Особый интерес представляли т.н. сила(гетеро)циклогексаны – это циклогексаны, в которых имеется два эндоциклических заместителя, один из которых Si, другой, например, N, O, S, P и др. Установлено, что внедрение гетероатома (N, O, S) в силациклогексановый цикл в бета-положении относительно атома кремния приводит к существенному смещению конформационного равновесия в сторону предпочтения аксиального конформера [59-61].

Замещение трех атомов углерода циклогексана в 1,3,5 положениях на атомы кремния приводит к 1,3,5-трисилациклогексанам, шести-

членный цикл в которых становится значительно больше, ввиду заметной разницы длин связей C–C ~1,5 Å и Si–C ~1,9 Å. Но это не привело к значимому росту предпочтения аксиальных форм в 1-X-1,3,5-трисилациклогексанах в сравнении с однокремниевыми аналогами [62]. По всей видимости, причина в том, что 1,3-диаксиальное отталкивание уже не уменьшается, как это было в случае перехода от циклогексанов к силациклогексанам.

В молекуле пиперидина эндоциклическим заместителем является атом азота. У N-замещенных пиперидинов конформационное предпочтение сдвинуто в сторону экваториальной формы в еще большей степени, чем в циклогексанах, в силу укорочения связи цикла с заместителем, типичное межъядерное расстояние N–C ~1,45-1,47 [63, 64].

Строение некоторых органических соединений

Структура, конформационные особенности и термохимия антрацена и рубрена (5,6,11,12-тетрафенилтетрацена) изучены в работе [65] (рис. 4).

В работе [66] на примере 4-(4-триметилфенокси)фталонитрила показано, как конформационные свойства прекурсора предопределяют конформации фталоцианинов металлов при их синтезе.

Редким примером экспериментального исследования строения молекул аминокислот в газовой фазе является работа [67], посвященная изучению конформационных особенностей триптофана.

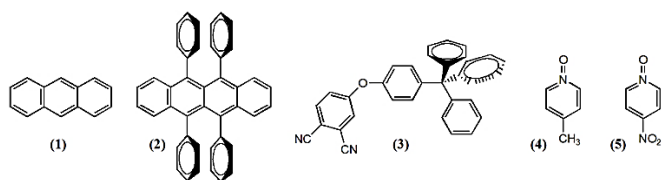


Рис. 4. Строение изученных соединений: (1) антрацена; (2) рубрена; (3) 4-(4-триметилфенокси)фталонитрила; (4) 4-метилпиперидин-N-оксида (5) 4-нитропиперидин-N-оксида
 Fig. 4. Structure of the studied compounds: (1) anthracene; (2) rubrene; (3) 4-(4-tritylphenoxy)phthalonitrile; (4) 4-methylpyridine-N-oxide (5) 4-nitropyridine-N-oxide

Ряд работ был посвящен исправлению ошибок в литературе, уточнению и получению прецизионных структурных характеристик свободных молекул [68-70].

ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Термодинамика, обладая большой общностью, изучает свойства систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и предсказывает направление и глубину протекания процессов, что является ключевой проблемой, решение которой непосредственно связано с раз-

работкой и оптимизацией технологий получения целевого продукта. Наиболее эффективным и информативным методом термодинамического исследования гетерогенных систем с участием газовой фазы является метод высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС). ВТМС представляет собой комбинацию эффузионного метода Кнудсена измерения давления насыщенного пара и масс-спектрометрического метода определения молекулярного и ионного состава пара. Получаемая в эксперименте информация позволяет рассчитывать термодинамические параметры процесса сублимации/испарения, измерять константы равновесия разнообразных газо- и гетерофазных реакций, на основе которых могут быть рассчитаны термодинамические и энергетические характеристики индивидуальных составляющих исследуемой системы. На протяжении более полувека ВТМС успешно используется в ИГХТУ при изучении термодинамических свойств молекул и ионов различных классов соединений. Метод ВТМС, разработанный в начале 50-х годов XX века, использовался первоначально исключительно для термодинамических исследований труднолетучих неорганических соединений, однако в последние годы мы успешно апробировали данный метод для термодинамических исследований также и органических соединений. Ниже рассматриваются результаты исследований, выполненных в лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии на модернизированной установке [71, 72] за последние 10 лет.

Особенность проводимых нами исследований заключается в комплексном подходе – масс-спектрометрические исследования дополняются термическими (ТГ, ДТА, ДСК), рентгеноструктурными, спектроскопическими (ЯМР, ИК, УФ) методами и квантово-химическими расчетами. Такой подход позволяет глубже разобраться в реально протекающих при испарении процессах и получить надежные параметры процесса и термодинамические и термодинамические характеристики индивидуальных составляющих пара.

Бромиды и иодиды лантанидов

Завершен цикл работ по термодинамике молекулярной и ионной сублимации бромидов и иодидов лантанидов [73-92]. Исследование этих соединений имеет важное прикладное значение в различных областях науки, техники и технологии. В частности, трибромиды и трийодиды, используемые в качестве присадок для улучшения характеристик спектрального состава излучения, нашли широкое применение в технологиях производства высокоэффективных источников света – металло-

галогенных ламп (МГЛ). Высокотемпературные процессы, протекающие в МГЛ с участием галогенидов металлов, могут быть адекватно смоделированы методами равновесной термодинамики. Поэтому для таких расчетов крайне необходима надежная информация о составе газовой фазы и термодинамических характеристиках газообразных компонентов.

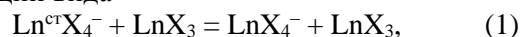
Установлено, что в изученном интервале температур (~800-1000 К) насыщенный пар над трибромиды и трииодидами лантанидов состоит в основном из мономерных LnX_3 молекул [73, 74]. Доля димерных молекул Ln_2X_6 в парах невелика и возрастает при переходе от лантана к лютецию в пределах от ~1% до 8%. Суммарное содержание в парах более сложных ассоциатов (тримеров и тетрамеров) не превышает 0,03%.

Измерены парциальные давления насыщенного пара и по методикам второго и третьего законов термодинамики определены энтальпии сублимации в форме мономерных и димерных молекул. Анализ полученных величин вместе с имеющимися литературными данными позволил выбрать рекомендованные величины энтальпий сублимации и энтальпий образования мономерных и димерных молекул [73, 74].

В режиме термоионной эмиссии нами впервые были зарегистрированы интенсивные отрицательные ионы X^- , LnX_4^- , Ln_2X_7^- , а в ряде случаев также более сложные ассоциаты $\text{Ln}_3\text{X}_{10}^-$ и $\text{Ln}_4\text{X}_{13}^-$ [73-75]. В масс-спектрах положительных ионов наблюдалась интенсивная эмиссия ионов щелочных металлов от Na^+ до Cs^+ , обусловленная микропримесями этих элементов в исходных препаратах. Кроме того, в небольшом количестве были зарегистрированы ионы Ln^+ и LnX^+ .

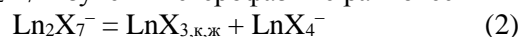
Из температурных зависимостей ионных токов $\ln I/T^{1/2} = f(1/T)$ определены энтальпии десорбции ионов LnX_4^- , Ln_2X_7^- .

Для определения энтальпий образования ионов LnX_4^- изучены ионно-молекулярные равновесия в парах над индивидуальными тригалогенидами лантанидов, а также над их бинарными и более сложными смесями различных составов. Энтальпии образования ионов рассчитаны из энтальпий обменных ионно-молекулярных реакций вида



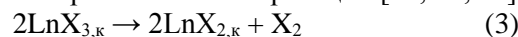
включающих исследуемый лантанид и лантанид-стандарт. В качестве стандартов были выбраны ионы $\text{Ln}^{\text{ct}}\text{Br}_4^-$ и $\text{Ln}^{\text{ct}}\text{I}_4^-$, энтальпии образования которых были определены ранее в отдельных экспериментах [81].

Для определения энтальпий образования ионов Ln_2X_7^- изучены гетерофазные равновесия



при испарении индивидуальных тригалогенидов лантанидов.

При исследовании трибромидов Sm, Eu и Yb выяснилось, что с повышением температуры они склонны к разложению по реакции [79, 85, 87]



С другой стороны, образующиеся при высокой температуре дибромиды диспропорционируют по схеме



Одновременное протекание реакций (3) и (4) приводит к тому, что мы имеем дело с инконгруэнтным испарением, вследствие чего состав конденсированной фазы становится неопределенным и, таким образом, состав паровой фазы может изменяться со временем и с температурой. Определение состава пара в данном случае проводилось на основе комплексного подхода, включающего анализ функций эффективности ионизации и соотношений различных форм молекул-ассоциатов и отрицательных кластерных ионов, а также определение коэффициентов фрагментации [83, 86].

В условиях инконгруэнтного испарения использование стандартного термодинамического подхода для определения термодинамических характеристик молекул осложняется. По этой причине на основе измерения энергии появления (AE) атомарных ионов Ln^+ и с использованием соотношения

$$\Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{LnBr}_3, 298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{GdBr}_3, 298,15 \text{ K}) + \{AE(\text{Ln}^+/\text{LnBr}_3) - AE(\text{Gd}^+/\text{GdBr}_3)\} - IE(\text{Ln}) + IE(\text{Gd}) \quad (5)$$

были определены энтальпии атомизации молекул SmBr_3 и YbBr_3 , по которым затем были рассчитаны их энтальпии образования [82, 87].

В рамках разработанного нами расширенного варианта ВТМС, позволяющего работать в режимах ионизации электронами (ИЭ) и термоионной эмиссии (ТЭ), предложена новая методика определения работы выхода электрона (ϕ_e) для конгруэнтно испаряющихся ионных кристаллов [93-96]. Расчет ϕ_e для трибромидов и трииодидов лантанидов проведен на основе термодинамического цикла (рис. 5), соответствующего переходу нейтральных и заряженных частиц с поверхности кристалла в пар в условиях термодинамического равновесия, по уравнению

$$\phi_e(\text{LnX}_3) = \Delta_{\text{des}}H^\circ(\text{LnX}_4^-) - \frac{1}{4}\Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{LnX}_3) - \frac{5}{4}\Delta_{\text{s}}H^\circ(\text{LnX}_3) + EA(\text{X}) + \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{LnX}_4^-), \quad (6)$$

где: $\Delta_{\text{des}}H^{\circ}(\text{LnX}_4^-)$ – энтальпия десорбции иона LnX_4^- , $\Delta_{\text{s}}H^{\circ}(\text{LnX}_3)$ – энтальпия сублимации LnX_3 , $\Delta_{\text{at}}H^{\circ}(\text{LnX}_3)$ – энтальпия атомизации LnX_3 , $\Delta_{\text{diss}}H^{\circ}(\text{LnX}_4^-)$ – энтальпия диссоциации иона LnX_4^- , EA – сродство к электрону атома X.

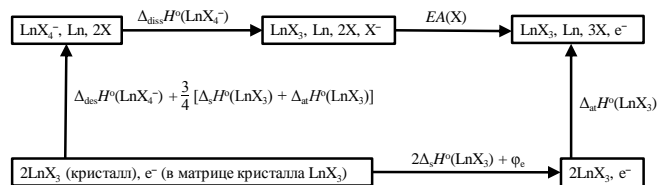


Рис. 5. Термохимический цикл для определения работы выхода электрона для LnX_3

Fig. 5. Thermochemical cycle for determining the electron work function for LnX_3

Ионные жидкости (ИЖ) [97-102]

В последние два десятилетия ионные жидкости привлекают большое внимание исследователей из-за своих уникальных свойств (низкая температура плавления, низкое давление паров, высокая проводимость, высокая растворяющая способность, малая токсичность, и др.) и, как следствие, возможности их широкого применения

в химии, катализе, нано- и биотехнологии, энергетике, экологии и т.д.

В качестве объектов исследования выбраны ИЖ на основе алкилимидазолия (рис. 6).

Исследованные соединения, относительно их поведения при нагревании, можно условно разделить на три группы: термически устойчивые ИЖ (I–IV), 2) ИЖ с конкурирующими процессами испарения и разложения (V–VI) и 3) термически неустойчивые ИЖ (VII–IX).

В исследованном интервале температур (~400-550 K) ИЖ первой группы ведут себя как термически стабильные конгруэнтно испаряющиеся соединения [99, 101, 102]. Основным ионом в масс-спектре ИЭ является ион катиона (K^+), образующийся при ионизации нейтральной ионной пары (НИП). Молекулярный ион KA^+ в масс-спектре отсутствует. Все остальные ионы, являющиеся фрагментами катиона и аниона, имеют существенно более низкие интенсивности. Для ИЖ C_2MimTfO , $\text{C}_4\text{MimNTf}_2$ и $\text{C}_6\text{MimNTf}_2$ в насыщенном паре впервые зарегистрирован ион K_2A^+ , образующийся при ионизации соответствующей димерной молекулы. Отношение p_d/p_m , согласно нашей оценке, не превышает 10^{-4} [99, 102].

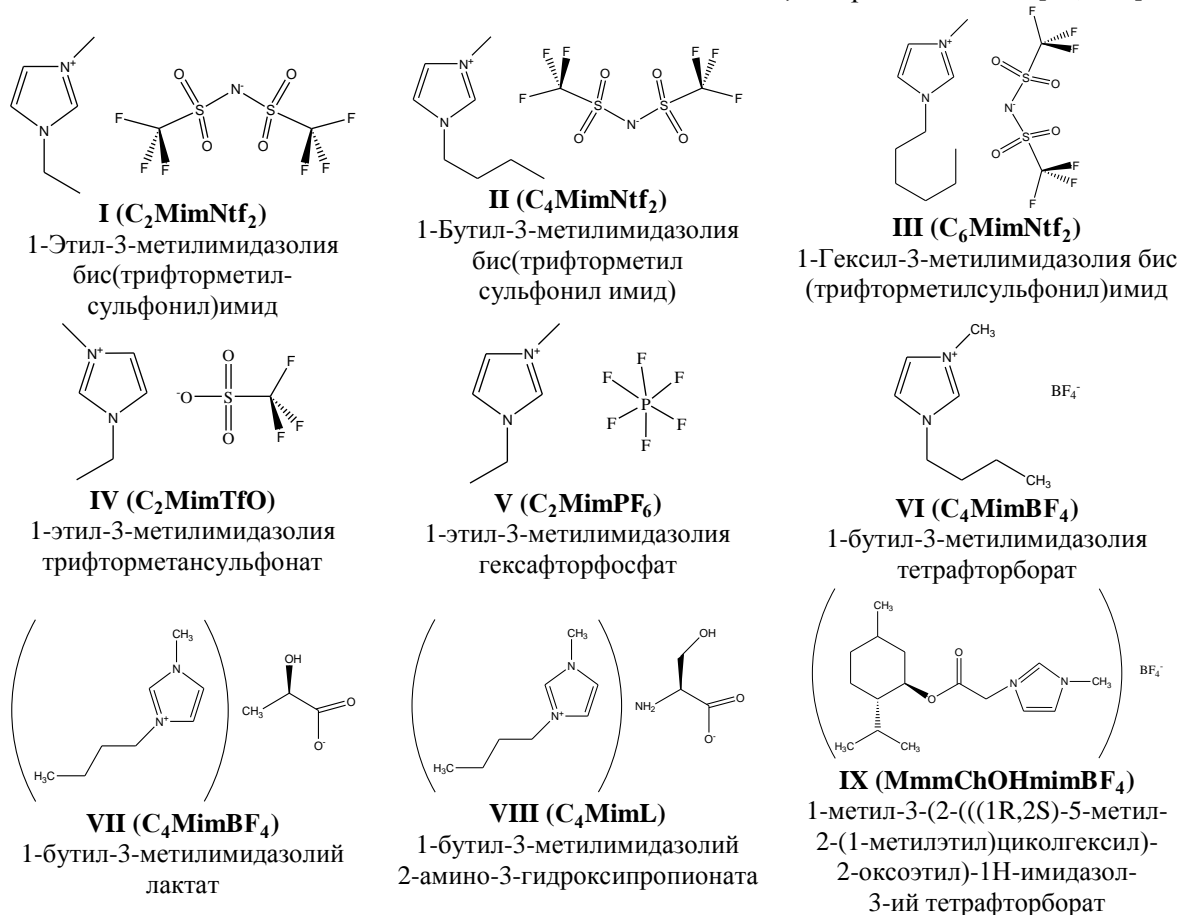


Рис. 6. Структура исследованных ионных жидкостей

Fig. 6. Structure of the studied ionic liquids

Для ИЖ второй группы [98], ион K^+ не является доминирующим ионом, и в масс-спектре наблюдаются ионы с m/z , превышающей соответствующее значение для катиона. Это обстоятельство указывает на то, что в процессе испарения происходит трансформация исходной ИЖ. Установлено, что продуктом такой трансформации является замещенный имидазол-2-илиден ($C_8N_2H_{14}BF_3$).

Исследование ИЖ с хиральным центром (VII-IX) [100]—показало, что начиная с температуры ~ 145 °С в масс-спектре ИЭ начинают регистрироваться ионы продуктов разложения, доля молекул ИЖ в парах незначительна, что затрудняет проведение для них термодинамических исследований.

В режиме термической эмиссии в интервале температур 437-519 К ($C_2MimNTf_2$) и 388-506 К ($C_2MimTfO$) в насыщенном паре впервые обнаружены положительные K^+ , K_2A^+ , $K_3A_2^+$ [99, 102] и отрицательные A^- , KA_2^- [102] ионы. Установлено, что отношение p_d/p_m НИП и отношение ионов $K_3A_2^+/K_2A^+$ практически совпадают. Это дает нам основание предположить, что ассоциированные ионы образуются в результате ион-молекулярных взаимодействий молекул НИП с катионами и анионами. В общем случае парциальные давления ионов невелики и приблизительно на 9-10 порядков ниже давления НИП. Тем не менее, это открытие дает возможность определить энтальпии десорбции ионов [102] и изучать разнообразные ионно-молекулярные реакции, на основе констант равновесия которых получать информацию о термодинамических характеристиках ионов. Так в работах [99, 102] были определены энтальпии образования ионов C_2Mim^+ , $(C_2Mim)_2NTf_2^+$ и NTf_2^- , $C_2Mim(NTf_2)_2^-$.

Нетривиальным результатом исследований ИЖ на основе алкилимидазолия с высокоэлектроотрицательными анионами (PF_6^- , BF_4^- и др.) является экспериментальное подтверждение конкурирующих процессов при испарении в равновесных условиях, а именно, испарение в виде НИП и продуктов дегградации ИЖ [98]. Установлено, что степень дегградации определяется отношением поверхности испарения к поверхности эффузии. Важно отметить, что продукты дегградации, ввиду их высоких давлений, не накапливаются в конденсированной фазе, что позволяет определять энтальпии испарения ИЖ в форме НИП.

Другой важный вывод, вытекающий из наших исследований, состоит в том, что интегральные методы измерения давления пара ИЖ,

по причине не учета состава пара, могут приводить к ошибочным результатам в определяемых величинах энтальпий испарения.

В результате проведенных масс-спектрометрических исследований определен состав пара и давление компонентов насыщенного пара, что позволило рассчитать и рекомендовать надежные величины энтальпий испарения и энтальпий образования ИЖ в конденсированном состоянии и в состоянии идеального газа [97, 99, 102].

Спиропираны (СП)

СП представляют собой класс органических соединений, характеризующихся наличием в своей структуре спиросвязи и пиранового гетероцикла. Благодаря своей способности изменять цвет при световом воздействии эти соединения являются одними из наиболее интересных и интенсивно изучаемых органических фотохромов с широким спектром применения в различных областях науки и техники: молекулярная электроника, фотоника, хемосенсорика, биомедицина и т.д.

Для исследования термодинамических свойств спиропиранов нами впервые использован метод ВТМС. В качестве объектов исследования были выбраны спиропираны основе индолина и бензоксазина (рис. 7).

Проведенные исследования [103] показали, что все СП термически устойчивы в диапазоне от комнатных температур до температуры плавления и сублимируют конгруэнтно в виде мономерных молекул. В экспериментально изученном интервале температур (~ 330 - 430 К) измерены давления насыщенного пара и определены энтальпии сублимации. Методом изодесмических реакций рассчитаны энтальпии образования молекул СП в состоянии идеального газа, и в комбинации с экспериментальными величинами энтальпий сублимации определены энтальпии образования СП в кристаллическом состоянии [103].

Протеиногенные аминокислоты (АК)

Аминокислоты, играющие важную роль в жизнедеятельности живых организмов, с термодинамических позиций изучены до настоящего времени недостаточно полно, а имеющиеся термодинамические данные, полученные разными авторами, часто противоречивы. Метод ВТМС, обладающий высокой чувствительностью, часто позволяет снять эти противоречия.

Недавно нами проведены тщательные повторные исследования термодинамики сублимации **L-триптофана**, **L-** и **DL-метионина**, **L-треонина** и **L-фенилаланина** [104, 105]. Анализ масс-спектров ИЭ показал, что все изученные АК испа-

ряются конгруэнтно в форме мономерных молекул. Измерены давления насыщенного пара и определены энтальпии сублимации АК. В отличие от предыдущих работ, обработка данных выполнена одновременно по второму и третьему законам термодинамики. Во всех случаях полученные

двумя независимыми методами величины хорошо согласуются друг с другом. На основе критического анализа всех имеющихся в литературе данных были рекомендованы надежные величины энтальпий сублимации и энтальпии образования молекул АК в газообразном состоянии.

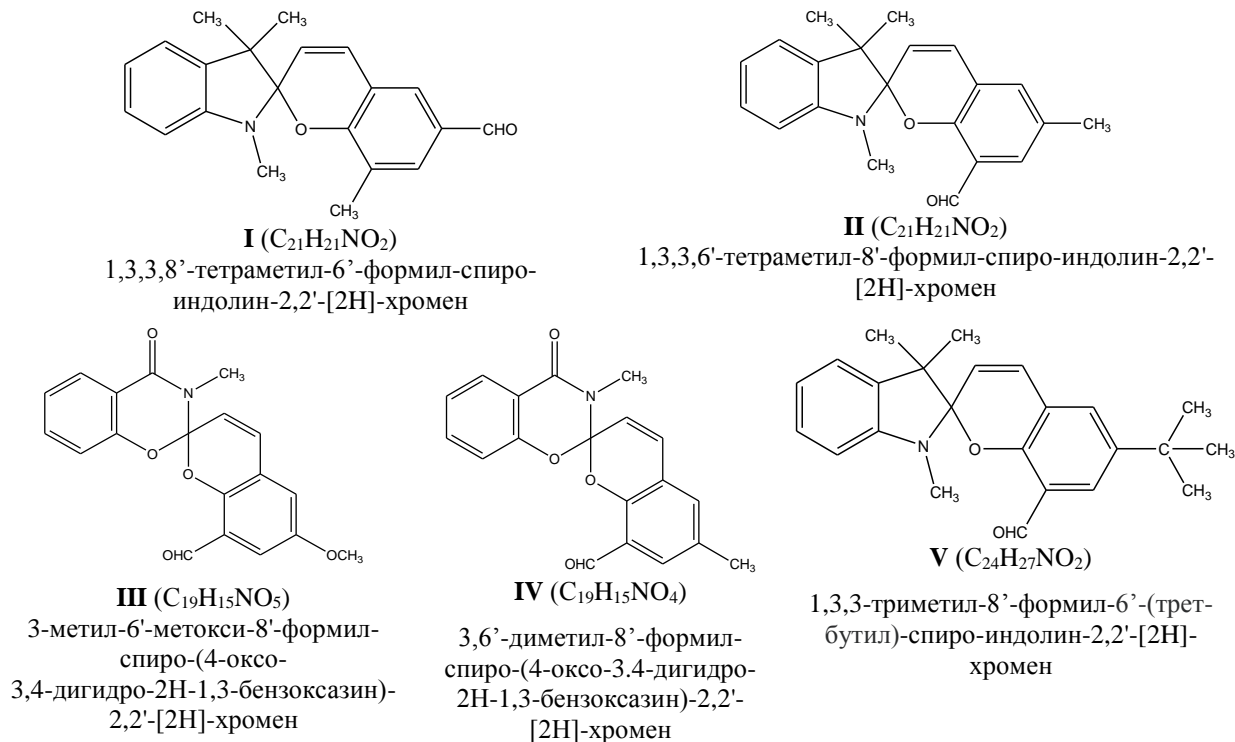


Рис.7 Структура исследованных спиропиранов
Fig. 7. Structure of the studied spiroopyrans

Тетрафенилпорфирин

Впервые методом ВТМС проведено исследование испарения 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**ТФП**) [106]. Показано, что в интервале температур 490-615 К **ТФП** испаряется конгруэнтно в молекулярной форме $C_{44}N_4H_{30}$. **ТФП** начинает разлагаться при температуре ~ 700 К. Измерено давление насыщенного пара и определена энтальпия сублимации для триклинной формы **ТФП**. Методом изодесмических реакций рассчитаны энтальпии образования молекул **ТФП** в состоянии идеального газа и в комбинации с экспериментальной величиной энтальпии сублимации определены энтальпии образования **ТФП** в кристаллическом состоянии.

Системы $K_2O - Fe_2O_3$ и $K_2O - mFe_3O_4$

Впервые метод ВТМС применен для решения проблем катализа [107-110]. В ходе масс-спектрометрического исследования восстановления вакуумным отжигом катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$, синтезированного методом механохимической активации, выявлен эффект изменения состава

пара, обусловленный сменой механизма испарения щелочного промотора с поверхности железоксидного катализатора. Основным компонентом испарения ферритов щелочных металлов является K_2O , а испарение твердых растворов $K_2O - mFe_3O_4$ сопровождается переходом в паровую фазу атомов К. Предложена методика расчета парциальных давлений пара и определены энтальпии реакций инконгруэнтного испарения ферритов щелочных металлов, на основе которых затем рассчитаны энтальпии образования полиферритов $K-\beta(\beta'')-Fe_2O_3$ и моноферритов $KFeO_2$. Выявлено, что давление атомарного калия коррелирует со степенью восстановления прекурсора каталитической системы, что может быть использовано в качестве критерия степени активации катализатора вакуумным отжигом.

Системы $Al-Cr-Fe$, $Al_2O_3-Dy_2O_3$, $Li-Sn$, $Cu-Li-Sn$, $Li-Sb$, $Li-Sn$, $SrTi_{1-x}Co_xFe_yO_{3-\delta}$, $ZrO_2-Y_2O_3$

Методом классической ВТМС выполнен цикл работ по определению термодинамических активностей индивидуальных компонентов кон-

денсированной фазы в материалах, имеющих прикладное значение для современных технологий.

Сплавы **Al-Cr-Fe** относятся к высокотемпературным материалам с широким диапазоном применений (нагревательные элементы, субстраты катализаторов и т.п.). В широком диапазоне температур (1200-1600 К) и концентраций определены активности компонентов, парциальные и интегральные термодинамические свойства (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) [111].

Система **Al₂O₃-Dy₂O₃** используется в качестве припоя в технологии изготовления металлгалогенных ламп. Измерены активности бинарных оксидов при $T = 2130$ К, определены энергии Гиббса и энтальпии образования твердых соединений **Dy₄Al₂O₉**, **DyAlO₃** и **Dy₃Al₅O₁₂** [112].

Сплавы **Li-Sn** [113–115], **Li-Sb** [116], **Cu-Li-Sn** [117,118] представляют интерес в связи с разработкой новых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Определены термодинамические свойства твердых и жидких сплавов. С помощью моделей субрегулярных растворов и идеальных ассоциированных растворов проведено термодинамическое описание параметров жидких сплавов.

Материалы **SrTi_{1-x-y}Co_xFe_yO_{3-δ}** [119] со смешанной ионно-электронной проводимостью перспективны для технологий изготовления оксидных транспортных мембран (OTMs) и твердооксидных топливных элементов (SOFCs). Исследована термохимическая фазовая стабильность рассматриваемых материалов в рабочих условиях (600-900 К) в атмосфере синтез-газа и измерена активность оксида стронция.

Соединение **8YSZ** (оксид циркония ZrO₂, стабилизированный оксидом иттрия Y₂O₃ в количестве 8 мол.%) [120] является одним из перспективных материалов в технологии SOFCs. В интервале 2200-2500 К с высокой точностью определена активность ZrO₂ и оценено значение активности в диапазоне рабочих температур твердооксидных топливных элементов.

Al₃₀-пилларный монтмориллонит

В режиме термической ионизации в диапазоне температур 770-930 К изучена эмиссия положительных ионов щелочных металлов (M⁺) с поверхности **Al₃₀-пилларного монтмориллонита** [121]. В интервале температур 805-832 К обнаружен обратимый аномальный эффект – резкое падение интенсивности ионного тока с повышением температуры, который наиболее сильно выражен для тяжелых ионов. После длительного прогрева эта аномалия исчезает, и температурная зависи-

мость ионного тока принимает классический линейный вид. Наблюдаемый эффект интерпретирован с точки зрения полиморфных преобразований в структуре пилларного монтмориллонита.

ПРЕЦИЗИОННЫЕ НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Со дня основания (в 1978 г.) основным направлением исследований Лаборатории квантовой химии является развитие неэмпирических методов вычисления молекулярной структуры и спектров. В нашей лаборатории был впервые разработан и реализован на ЭВМ эффективный численный метод нахождения силовых полей многоатомных молекул, который позволяет выполнять неэмпирические исследования сложных многоатомных молекул с использованием очень скромной по своим возможностям вычислительной техники. Были впервые изучены свойства многих важных классов неорганических соединений, в том числе гидридов, галогенидов, гидроксидов, оксидов и сульфидов s- и p-элементов первой, второй и третьей групп Периодической системы, а также солей ряда кислородсодержащих кислот. Были разработаны методы решения задач о внутримолекулярной динамике структурно-нежестких молекул.

В последние годы особое внимание в исследовательской деятельности лаборатории уделяется изучению соединений тяжелых элементов, и особенно d- и f-элементов. Для достижения достаточно высокой точности теоретического описания таких соединений потребовалось решить ряд сложных методических вычислительных задач. Они вытекают из необходимости корректного учета присущих этим соединениям сильных эффектов динамической и нединамической электронной корреляции и эффектов релятивизма, в особенности – спин-орбитального взаимодействия. Кроме того, наличие у большинства молекул соединений d- и f-металлов множества низколежащих вырожденных и/или квазивырожденных электронных состояний приводит к проявлению сильных неадиабатических взаимодействий, которые невозможно описать в рамках стандартного приближения Борна–Оппенгеймера.

К настоящему времени в Лаборатории накоплен огромный опыт успешного преодоления перечисленных выше трудностей. В частности, был развит составной (композиционный) подход к высокоточному *ab initio* моделированию электронно-колебательных спектров молекул. В его основу были положены наиболее точные приближения современной теории электронного строе-

ния вещества, в том числе методы связанных кластеров CCSD(T) как в обычном варианте, так и с непосредственным учетом электронной корреляции CCSD(T)-F12, эффективные приемы экстраполяции к пределу полного базиса, а также методы CCSDT, CCSDT(Q) и CCSDTQ, способные учесть корреляционные эффекты высших порядков. Поправки на спин-орбитальное взаимодействие в этих расчетах учитываются как приближенно, по теории возмущений, так и более строго, с использованием четырехкомпонентных (4с) релятивистских гамильтонианов и приближений 4с-DHF (Дирака–Хартри–Фока) или 4с-CCSD(T). В тех случаях, когда в волновой функции молекулы преобладает не одна, а несколько (или множество) конфигураций, вместо одноисходных методов CCSD(T) и CCSD(T)-F12 используются многоисходные методы теории возмущений (CASPT2, CASPT3), конфигурационного взаимодействия (MRCI) и связанных кластеров в пространстве Фока, 4с-FSCCSD.

С применением разработанных в нашей лаборатории методов были впервые изучены несколько десятков важных для теории и практики соединений, в том числе молекулы сульфида бария **BaS** [122], галогенидов таллия **TlX** (X = F, Cl, Br, I) [123], оксидов и галогенидов лантанидов **LnX** (Ln = La, Eu, Yb, Lu; X = O, F, Cl, Br, I) [124], оксидов иттрия **YO** [125], гадолиния **GdO** [126], тория и америция **ThO** и **AmO** [127], дифторидов цинка, кадмия и ртути **MF₂** (M = Zn, Cd, Hg) [128], дигалогенидов иттербия **YbX₂** (X = F, Cl, Br, I) [129]. Во всех случаях наблюдалось прекрасное согласие результатов теоретических предсказаний с имеющимися экспериментальными данными: среднее абсолютное отклонение от опыта составляло менее 0,005 Å в межъядерных расстояниях, 5 см⁻¹ в частотах колебаний и 2-3 ккал/моль в энтальпиях атомизации соответственно. В ряде случаев удалось выявить ошибки в экспериментальных данных, например, в величине межъядерного расстояния в молекуле **YbI**, в частотах валентных колебаний молекулы **CdF₂** и т. д. Результаты этих расчетов могут быть использованы в качестве эталонных при параметризации и калибровке функционалов электронной плотности, применяемых при изучении соединений d- и f-элементов методами DFT.

Отметим, что наша лаборатория не ограничивается исключительно исследованиями основных электронных состояний молекул. В недавних работах нами были с высокой точностью описаны возбужденные состояния молекул оксида

иттрия **YO** [125] и сульфида бария **BaS** [122] в широком диапазоне энергий возбуждения (до 30000 см⁻¹). В ходе исследований возбужденных состояний были разработаны способы применения к ним столь же высоких приближений, что были апробированы при изучении основных электронных состояний. Точность описания параметров молекул в основном и в возбужденных состояниях оказывается при этом сопоставимой.

В настоящее время ведется активная работа по построению и совершенствованию составных методов описания свойств возбужденных состояний молекул. Успешно развиваются методы моделирования свойств многоатомных молекул соединений d- и f-элементов, подверженных сильным неадиабатическим и релятивистским эффектам. Эти методы позволяют учитывать в равной мере сильные вибронные и спин-орбитальные взаимодействия, а также нежесткие, с большой амплитудой движения ядерной подсистемы, характерные для молекул этого класса. Такого рода исследования были выполнены, например, для молекул тетрафторидов ванадия, ниобия и тантала **MF₄** (M = V, Nb, Ta) [130-132]. Они продемонстрировали определяющий вклад эффектов и псевдоэффектов Яна–Теллера в свойства низколежащих электронных состояний этих молекул и в их спектроскопические характеристики. Важным достижением недавних лет стала разработка методов неэмпирического вычисления молекулярных спектров соединений лантанидов с выходом за пределы приближения Борна–Оппенгеймера. Этими методами были впервые изучены инфракрасные спектры поглощения молекул трифторида церия **CeF₃** [133]. Результаты расчетов привели к кардинальному пересмотру современных воззрений на природу спектров такого рода соединений.

Исследования, проводимые в Лаборатории квантовой химии, по своему научному уровню, масштабности и глубине существенно превосходят аналогичные исследования, проводимые в других лабораториях университетов мира. Применяемые в этих исследованиях алгоритмы и программы уникальны. Лаборатория располагает современной вычислительной техникой и большим набором квантово-химических программ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сведения о термодинамике парообразования, составе газовой фазы, структуре и внутримолекулярной динамике исследованных молекул важны при разработке технологических процессов

газофазного транспорта в процессе формирования тонкопленочных материалов, для моделирования равновесия всевозможных химических реакций с участием исследованных соединений при совершенствовании или разработке высокотемпературных технологических процессов. В обзоре представлена лишь малая часть работ, выполненных в лабораториях кафедры физики за время их существования. Полная информация об исследованиях, проведенных в этих лабораториях, может быть найдена в периодической литературе.

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

Работа поддержана Министерством высшего образования и науки Российской Федерации, проект FZZW-2023-0010.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, N. 075-15-2021-671).

This work was supported by the Ministry of High Education and Science of the Russian Federation, project FZZW-2023-0010.

The authors declare the absence of conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Ищенко А.А., Гиричев Г.В., Тарасов Ю.И. Дифракция электронов. Структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества. М.: Физматлит. 2013. 616 с. Ischenko A.A., Girichev G.V., Tarasov Y.I. Electron Diffraction: Structure and Dynamics of Free Molecules and Condensed Matter. M.: Fizmatlit. 2013. 616 p.
- Захаров А.В., Журко Г.А., Гиричев Е.Г., Жабанов Ю.А., Гиричев Г.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 65–70. Zakharov A. V., Zhurko G. A., Girichev E. G., Zhabanov Y. A., Girichev G. V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 1. P. 65–70 (in Russian).
- Zakharov A.V., Zhabanov Y.A. // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 978. P. 61–66. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2010.01.013.
- Vishnevskiy Yu. V., Zhabanov Yu.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. V. 633. P. 12076. DOI: 10.1088/1742-6596/633/1/012076.
- Zhabanov Y.A., Pogonin A.E. // *Comput. Theor. Chem.* 2018. V. 1123. DOI: 10.1016/j.comptc.2017.11.024.
- Захаров А.В., Журко Г.А., Гиричев Г.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 71–74. Zakharov A.V., Zhurko G.A., Girichev G.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 1. P. 71–74.
- Girichev G.V., Giricheva N.I., Golubchikov O.A., Mimenkov Y.V., Semeikin A.S., Shlykov S.A. // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 978. P. 163–169. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.02.029.
- Girichev G.V., Giricheva N.I., Koifman O.I., Minenkov Y.V., Pogonin A.E., Semeikin A.S., Shlykov S.A. // *Dalton Transact.* 2012. V. 41. P. 7550–7558. DOI: 10.1039/c2dt12499h.
- Pogonin A.E., Tverdova N.V., Ischenko A.A., Rumyantseva V.D., Koifman O.I., Giricheva N.I., Girichev G.V. // *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1085. P. 276–285. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.12.089.
- Tverdova N.V., Pogonin A.E., Ischenko A.A., Rumyantseva V.D., Koifman O.I., Giricheva N.I., Girichev G.V. // *Struct. Chem.* 2015. V. 26. P. 1521–1530. DOI:10.1007/s11224-015-0656-y.
- Pogonin A.E., Otl'yotov A.A., Tverdova N. V., Ischenko A.A., Rumyantseva V.D., Koifman O.I., Girichev G.V. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1216. P. 128319. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128319.
- Pogonin A.E., Otl'yotov A.A., Minenkov Y., Semeikin A.S., Zhabanov Y.A., Shlykov S.A., Girichev G.V. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 320. DOI: 10.3390/ijms23010320.
- Kurochkin I.Y., Pogonin A.E., Otl'yotov A.A., Kiselev A.N., Krasnov A.V., Shlykov S.A., Girichev G.V. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1221. P. 128662. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128662.
- Girichev G.V., Tverdova N.V., Giricheva N.I., Savelyev D.S., Ol'shevskaya V.A., Ageeva T.A., Zaitsev A.V., Koifman O.I. // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1183. P. 137–148. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.01.055.
- Курочкин И.Ю., Отлёттов А.А., Гиричев Г.В., Погонин А.Е., Киселев А.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 51–57. Kurochkin I.Y., Otl'yotov A.A., Girichev G. V., Pogonin A.E., Kiselev A.N. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 1. P. 51–57 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.5957.
- Sliznev V.V., Pogonin A.E., Ischenko A.A., Girichev G.V. // *Macroheterocycles.* 2014. V. 7. P. 60–72. DOI: 10.6060/mhc131058g.
- Pogonin A.E., Krasnov A.V., Zhabanov Yu.A., Perov A.A., Rumyantseva V.D., Ischenko A.A., Girichev G.V. // *Macroheterocycles.* 2012. V. 5. P. 315–320. DOI: 10.6060/mhc2012.121109g.
- Kuznetsova A.S., Pechnikova N.L., Zhabanov Y.A., Khochenkov A.E., Koifman O.I., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K. // *J. Porph. Phthal.* 2019. V. 23. P. 296–302. DOI: 10.1142/S1088424619500263.
- Otl'yotov A.A., Zhabanov Y.A., Pogonin A.E., Kuznetsova A.S., Islyaikin M.K., Girichev G.V. // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1184. P. 576–582. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.02.022.
- Eroshin A.V., Otl'yotov A.A., Zhabanov Y.A., Veretennikov V.V., Islyaikin M.K. // *Macroheterocycles.* 2021. V. 14. P. 119–129. DOI: 10.6060/mhc201026z.
- Trukhina O.N., Zhabanov Y.A., Krasnov A. V., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // *J. Porph. Phthal.* 2011. V. 15. P. 1287–1291. DOI: 10.1142/S108842461100418X.
- Zhabanov Y.A., Zakharov A. V., Shlykov S.A., Trukhina O.N., Danilova E.A., Koifman O.I., Islyaikin M.K. // *J. Porph. Phthal.* 2013. V. 17. P. 220–228. DOI: 10.1142/S1088424613500144.
- Otl'yotov A.A., Merlyan A.P., Veretennikov V.V., Pogonin A.E., Ivanov E.N., Filippova Y.E., Zhabanov Y.A., Islyaikin M.K. // *Macroheterocycles.* 2018. V. 11. P. 67–72. DOI: 10.6060/mhc180175o.

24. **Otlyotov A.A., Veretennikov V.V., Merlyan A.P., Ivanov E.N., Filippova Y.E., Zhabanov Y.A., Islyaikin M.K.** // *Macroheterocycles*. 2019. V. 12. P. 209–214. DOI: 10.6060/mhc190443o.
25. **Zhabanov Y.A., Giricheva N.I., Zakharov A.V., Islyaikin M.K.** // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1132. P. 28–33. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.07.033.
26. **Konarev D.V., Khasanov S.S., Islyaikin M.K., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N., Ivanov E.N., Koifman O.I., Zhabanov Y.A.** // *Chem. Asian. J.* 2020. V. 15. P. 61–65. DOI: 10.1002/asia.201901518.
27. **Nazarov D.I., Islyaikin M.K., Ivanov E.N., Koifman O.I., Batov M.S., Zorina L.V., Khasanov S.S., Shestakov A.F., Yudanov E.I., Zhabanov Y.A., Vyalkin D.A., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Torres T., Konarev D.V.** // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 9857–9868. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01132.
28. **Zhabanov Y.A., Giricheva N.I., Islyaikin M.K.** // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 350–361. DOI: 10.1134/S0036023622030172/metrics.
29. **Zhabanov Y.A., Tverdova N.V., Giricheva N.I., Girichev G.V., Stuzhin P.A.** // *J. Porph. Phthal.* 2017. V. 21. P. 439–452. DOI: 10.1142/S1088424617500444.
30. **Zhabanov Y.A., Zakharov A.V., Giricheva N.I., Shlykov S.A., Koifman O.I., Girichev G.V.** // *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1092. P. 104–112. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.03.010.
31. **Otlyotov A.A., Ryzhov I.V., Kuzmin I.A., Zhabanov Y.A., Mikhailov M.S., Stuzhin P.A.** // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. P. 2923. DOI: 10.3390/ijms21082923.
32. **Tarakanova E.N., Hamdoush M., Eroshin A.V., Ryzhov I.V., Zhabanov Y.A., Stuzhin P.A.** // *Polyhedron*. 2021. V. 193. P. 114877. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114877.
33. **Zhabanov Y.A., Ryzhov I. V., Kuzmin I.A., Eroshin A.V., Stuzhin P.A.** // *Molecules*. 2020. V. 26. P. 113. DOI: 10.3390/molecules26010113.
34. **Zhabanov Y.A., Eroshin A.V., Ryzhov I.V., Kuzmin I.A., Finogenov D.N., Stuzhin P.A.** // *Molecules*. 2021. V. 26. 2945 p. DOI: 10.3390/molecules26102945.
35. **Ryzhov I.V., Eroshin A.V., Zhabanov Y.A., Finogenov D.N., Stuzhin P.A.** // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 5379. DOI: 10.3390/ijms23105379/s1.
36. **Zhabanov Y.A., Sliznev V.V., Ryzhov I.V., Stuzhin P.A.** // *J. Porph. Phthal.* 2020. V. 24. P. 1146–1154. DOI: 10.1142/s1088424620500285.
37. **Giricheva N.I., Syrbu S.A., Bubnova K.E., Fedorov M.S., Kiselev M.R., Girichev G.V.** // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 277. P. 833–842. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.029.
38. **Giricheva N.I., Bubnova K.E., Zhabanov Yu.A., Fedorov M.S., Girichev G.V.** // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 350. P. 118521. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118521.
39. **Giricheva N.I., Bubnova K.E., Krasnov A.V., Girichev G.V.** // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 15079. DOI: 10.3390/ijms232315079.
40. **Sliznev V.V., Smorodin S.V., Giricheva N.I., Girichev G.V.** // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1251. P. 132048. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.132048.
41. **Sliznev V.V., Smorodin S.V., Girichev G.V.** // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1195. P. 598–605. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.06.010.
42. **Sliznev V.V., Smorodin S.V., Girichev G.V.** // *Chem. Phys. Lett.* 2022. 801. P. 139701. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139701.
43. **Sliznev V.V., Pimenov O.A., Girichev G.V.** // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1199. P. 126884. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.126884.
44. **Belova N.V., Sliznev V.V., Oberhammer H., Girichev G.V.** // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 978. P. 282–293. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.02.070.
45. **Гиричев Г.В., Белова Н.В., Чанг Н.Х., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П.** // *Журн. неорг. химии*. 2011. Т. 978. С. 1495–1502. **Girichev G.V., Belova N.V., Chang N.H., Shlykov S.A., Kuzmina N.P.** // *Zhurn. Neorg. Khim.* 2011. V. 978. P. 1495–1502 (in Russian).
46. **Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Белова Н.В., Кузьмина Н.П.** // *Коорд. хим.* 1999. Т. 25. С. 892. **Girichev G.V., Giricheva N.I., Belova N.V., Kuzmina N.P.** // *Koord. Khim.* 1999. V. 25. P. 892 (in Russian).
47. **Berger R.J.F., Girichev G.V., Giricheva N.I., Petrova A.A., Tverdova N.V.** // *Angew. Chem. Internat. Ed.* 2017. V. 56. P. 15751–15754. DOI: 10.1002/anie.201708498.
48. **Berger R.J.F., Girichev G.V., Giricheva N.I., Otlyotov A.A., Petrova A.A.** // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 4344–4349. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03429.
49. **Girichev G.V., Tverdova N.V., Kuz'mina N.P., Zaitseva I.G., Rybkin V.V.** // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. P. 123–128. DOI: 10.1134/S0036023608010178.
50. **Rybkin V.V., Tverdova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A., Kuzmina N.P., Zaitseva I.G.** // *J. Mol. Struct.* 2011. V. 1006. P. 173–179. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.09.003.
51. **Khochenkov A.E., Belova N.V., Krasnov A.V., Zhabanov Y.A., Giricheva N.I., Girichev G.V.** // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 131. P. 117–121. DOI: 10.1016/j.jct.2018.10.033.
52. **Girichev G.V., Giricheva N.I., Khochenkov A.E., Sliznev V.V., Belova N.V., Mitzel N.W.** // *Gas-Phase Chem. – A Eur. J.* 2021. V. 27. P. 1103–1112. DOI: 10.1002/chem.202004010.
53. **Гиричев Г.В., Твердова Н.В., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г., Рыбкин В.В.** // *Журн. неорг. химии*. 2008. Т. 53. С. 129–134. **Girichev G.V., Tverdova N.V., Kuzmina N.P., Rybkin V.V.** // *Zhurn. Neorg. Khim.* 2011. V. 53. P. 129–134 (in Russian).
54. **Girichev G.V., Tverdova N.V., Giricheva N.I., Shlykov S.A.** // *Chem. Phys. Lett.* 2022. V. 806. P. 139989. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139989.
55. **Belyakov A.V., Sigolaev Y.F., Shlykov S.A., Wallevik S.O., Jonsdottir N.R., Jonsdottir S., Kvaran, Á., Bjornsson R., Arnason I.** // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1132. P. 149–156. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.10.012.
56. **Phien T.D., Kuzmina L.E., Kvaran Á., Jonsdottir S., Arnason I., Shlykov S.A.** // *J. Mol. Struct.* 2018. P. 1168. V. 127–134. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.05.013.
57. **Shainyan B.A., Suslova E.N., Phien T.D., Shlykov S.A., Oznobikhina L.P.** // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 923. P. 121433. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121433.
58. **Shainyan B.A., Suslova E.N., Phien T.D., Shlykov S.A., Kleinpeter E.** // *Tetrahedron*. 2018. V. 74. P. 4299–4307. DOI: 10.1016/j.tet.2018.06.023.
59. **Shainyan B.A., Kirpichenko S.V., Kleinpeter E., Shlykov S.A., Osadchiy D.Yu., Chipanina N.N., Oznobikhina L.P.** // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. P. 3939–3947. DOI: 10.1021/jo400289g.
60. **Shlykov S.A., Osadchiy D.Yu., Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Shainyan B.A.** // *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1100. P. 555–561. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.08.005.
61. **Shainyan B.A., Kirpichenko S.V., Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Kleinpeter E., Shlykov S.A., Osadchiy D.Yu.** // *J. Org. Chem.* 2015. V. 80. P. 12492–12500. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02355.
62. **Phien T.D., Kuzmina L.E., Arnason I., Jonsdottir N.R., Shlykov S.A.** // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1224. P. 129046. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129046.

63. Shlykov S.A., Phien T.D., Weber P.M. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1138. P. 41–49. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.03.006.
64. Eroshin A.V., Dinh Phien T., Weber P.M., Shlykov S.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2022. V. 803. P. 139851. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139851.
65. Otyotov A.A., Kurochkin I.Yu., Minenkov Y., Trapp P.C., Lamm J.-H., Girichev G.V., Mitzel N.W. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 29195–29204. DOI: 10.1039/D2CP04215K.
66. Tverdova N.V., Giricheva N.I., Maizlish V.E., Galanin N.E., Girichev G.V. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 13922. DOI: 10.3390/ijms232213922.
67. Дунаева В.В., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 37–45. Dunaeva V.V., Girichev G.V., Giricheva N.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 3. P. 37–45 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6112.
68. Vogt N., Savelev D., Giricheva N.I., Girichev G.V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 27539–27546. DOI: 10.1039/D0CP04423G.
69. Belova N.V., Pimenov O.A., Kotova V.E., Girichev G.V. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1217. P. 128476. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128476.
70. Belova N.V., Girichev G.V., Kotova V.E., Korolkova K.A., Trang N.H. // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1156. P. 210–215. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.070.
71. Дунаев А.М., Крючков А.С., Кудин Л.С., Бутман М.Ф. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 73–77. Dunaev A.M., Kruchkov A.S., Kudin L.S., Butman M.F. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 8. P. 73–77 (in Russian).
72. Сергеев Д.Н., Дунаев А.М., Иванов Д.А., Головкина Ю.А., Гусев Г.И. // *Приборы и техника эксперимента.* 2014. № 1. С. 139–140. Sergeev D.N., Dunaev A.M., Ivanov D.A., Golovkina Yu.A., Gusev G.I. // *Pribory Tekhnika Eksperimenta.* 2014. N 1. P. 139–140. DOI: 10.7868/S0032816214010200.
73. Motalov V.B., Kudin L.S., Dunaev A.M., Butman M.F., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2022. V. 481. P. 116918. DOI: 10.1016/j.ijms.2022.116918.
74. Motalov V.B., Kudin L.S., Dunaev A.M., Butman M.F., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2021. V. 465. P. 116606. DOI: 10.1016/j.ijms.2021.116606.
75. Motalov V.B., Dunaev A.M., Kudin L.S., Butman M.F., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2020. V. 457. P. 116431. DOI: 10.1016/j.ijms.2020.116431.
76. Motalov V.B., Dunaev A.M., Mikheev E.N., Kudin L.S., Butman M.F., Krämer K.W. // *Calphad.* 2019. V. 64. P. 313–317. DOI: 10.1016/j.calphad.2019.01.007.
77. Motalov V.B., Dunaev A.M., Kudin L.S., Butman M.F., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2019. V. 435. P. 188–194. DOI: 10.1016/j.ijms.2018.11.012.
78. Motalov V.B., Dunaev A.M., Tsybert A.O., Kudin L.S., Butman M.F., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2017. V. 417. P. 29–33. DOI: 10.1016/j.ijms.2017.04.007.
79. Sergeev D.N., Motalov V.B., Butman M.F., Kudin L.S., Krämer K.W. // *Thermochim. Acta.* 2015. V. 622. P. 51–54. DOI: 10.1016/j.tca.2015.06.034.
80. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Butman M.F., Krämer, K.W. // *J. Spectroscopy.* 2016. P. 1–9. DOI: 10.1155/2016/2368131.
81. Dunaev A.M., Kudin L.S., Motalov V.B., Ivanov, D.A., Butman M.F., Krämer K.W. // *Thermochim. Acta.* 2015. V. 622. P. 82–87. DOI: 10.1016/j.tca.2015.09.008.
82. Sergeev D.N., Motalov V.B., Butman M.F., Kiselev A.E., Kudin L.S., Krämer K.W. // *J. Chem. Eng. Data.* 2014. V. 59. P. 4010–4014. DOI: 10.1021/je500550s.
83. Sergeev D.N., Dunaev A.M., Butman M.F., Ivanov D.A., Kudin L.S., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2014. V. 374. P. 1–3. DOI: 10.1016/j.ijms.2014.09.014.
84. Butman M.F., Sergeev D.N., Motalov V.B., Kudin L.S., Rycerz L., Gaune-Escard M., Salanne M., Madden P.A., Simon C. // In: *Molten Salts Chemistry and Technology.* John Wiley & Sons, Ltd. 2014. P. 203–212.
85. Сергеев Д.Н., Моталов В.Б., Бутман М.Ф., Иванов Д.А., Дунаев А.М., Кудин Л.С. // *Изв. вузов. химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 9. С. 3–15. Sergeev D.N., Motalov V.B., Butman M.F., Ivanov D.A., Dunaev A.M., Kudin L.S. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 9. P. 3–15.
86. Sergeev D.N., Butman M.F., Motalov V.B., Kudin L.S., Krämer K.W. // *Rapid Commun. Mass Spectrometry.* 2013. V. 27. P. 1715–1722. DOI: 10.1002/rcm.6617.
87. Sergeev D.N., Butman M.F., Motalov V.B., Kudin L.S., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2013. V. 348. P. 23–28. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.03.004.
88. Ivanov D.A., Sergeev D.N., Dunaev A.M., Kudin L.S., Butman M.F. // *ECS Trans.* 2013. V. 58. P. 13–18. DOI: 10.1149/05803.0013ecst.
89. Sergeev D.N., Butman M.F., Motalov V.B., Kudin L.S., Krämer K.W. // *ECS Trans.* 2013. V. 46. P. 173–186. DOI: 10.1149/04601.0173ecst.
90. Ivanov D.A., Kudin L.S., Butman M.F. // *ECS Trans.* 2013. V. 46. P. 143–151. DOI: 10.1149/04601.0143ecst.
91. Kudin L.S., Ivanov D.A. // *ECS Trans.* 2012. V. 41. P. 3–11. DOI: 10.1149/1.4717995.
92. Butman M.F., Sergeev D.N., Motalov V.B., Kudin L.S., Krämer K.W. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. P. 548–552. DOI: 10.1134/S003602441204005X.
93. Дунаев А.М., Моталов В.Б., Кудин Л.С. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 13–20. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 11. P. 13–20 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6292.
94. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 632–638. DOI: 10.1134/S1070363217030410.
95. Dunaev A.M., Kudin L.S., Butman M.F., Motalov V.B. // *ECS Trans.* 2013. V. 46. P. 251–258. DOI: 10.1149/04601.0251ecst.
96. Kudin L.S., Butman M.F., Sergeev D.N., Motalov V.B., Krämer K.W. // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. P. 436–438. DOI: 10.1021/je201029b.
97. Govorov D.N., Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 364. P. 119996. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119996.
98. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S. // *Entropy.* 2021. V. 23. P. 1478. DOI: 10.3390/e23111478.
99. Dunaev A.M., Motalov V.B., Govorov D.N., Kudin L.S. // *Calphad.* 2019. V. 65. P. 127–131. DOI: 10.1016/j.calphad.2019.02.011.
100. Дунаев А.М., Моталов В.Б., Кудин Л.С., Сергеев Д.Н., Акопян А.В. // *Росс. Хим. Журн.* 2017. Т. LXI. № 4. P. 35–41. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Sergeev D.N., Akopyan A.V. // *Russ. Khim. Zhurn.* 2017. V. LXI. N 4. P. 35–41.

101. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Butman M.F. // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 219. P. 599–601. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.03.074.
102. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Butman M.F. // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 223. P. 407–411. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.060.
103. Kuzmin N.A., Kudin L.S., Dunaev A.M., Motalov V.B., Lukyanov B.S., Lukyanova M.B., Govorov D.N. // *Thermochim Acta.* 2021. V. 706. P. 179075. DOI: 10.1016/j.tca.2021.179075.
104. Motalov V.B., Korobov M.A., Dunaev A.M., Dunaeva V.V., Tyunina E.Yu., Kudin L.S. // *J. Chem. Eng. Data.* 2022. V. 67. P. 1326–1334. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00986.
105. Моталов В.Б., Коробов М.А., Дунаев А.М., Дунаева В.В., Кудин Л.С. // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. С. 1490–1498. Motalov V.B., Korobov M.A., Dunaev A.M., Dunaeva V.V., Kudin L.S. // *Zhurn. Obshch. Khim.* 2021. V. 91. P. 1490–1498 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044460X21100036.
106. Kudin L.S., Dunaev A.M., Motalov V.B., Cavallo L., Minenkov Y. // *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 151. P. 106244. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106244.
107. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 4. С. 41–46. Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 4. P. 41–46 (in Russian).
108. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 40–45. Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 9. P. 40–45 (in Russian).
109. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 12–15. Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 3. P. 12–15.
110. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 15–19. Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 2. P. 15–19.
111. Markus T., Motalov V., Kath D., Singheiser L. // *ECS Transact.* 2013. 46 (1). P. 291–301. DOI: 10.1149/04601.0291ecst.
112. Motalov V.B., Butman M.F., Kudin L.S., Markus T. // *ECS Transact.* 2013. 46 (1). P. 281–290. DOI: 10.1149/04601.0281ecst.
113. Henriques D., Motalov V.B., Bencze L., Markus T. // *ECS Trans.* 2013. V. 46. P. 303–312. DOI: 10.1149/04601.0303ecst.
114. Henriques D., Motalov V., Bencze L., Fürtauer S., Markus T. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 585. P. 299–306. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.010.
115. Bencze L., Henriques D., Motalov V., Markus T. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 607. P. 183–192. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.166.
116. Beutl A., Henriques D., Motalov V., Cupid D., Markus T., Flandorfer H.A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 131. P. 2673–2686. DOI: 10.1007/s10973-017-6795-1.
117. Henriques D., Motalov V., Bencze L., Fürtauer S., Flandorfer H., Markus T. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 306–311. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.091.
118. Bencze L., Henriques D., Motalov V., Kovács Á.K., Markus T. // *Calphad.* 2019. V. 65. P. 132–140. DOI: 10.1016/j.calphad.2019.02.006.
119. Liu Y., Motalov V., Baumann S., Sergeev D., Müller M., Sohn Y.J., Guillon O. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 4874–4881. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.045.
120. Motalov V., Bencze L., Yin X., Spatschek R., Singheiser L. // *Calphad.* 2019. V. 64. P. 342–346. DOI: 10.1016/j.calphad.2019.01.010.
121. Motalov V.B., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. // *J. Anal. Methods Chem.* 2017. 2017. P. 1–6. DOI: 10.1155/2017/4984151.
122. Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. // *Журн. физ. хим.* 2020. Т. 94. № 5. С. 731–737. DOI: 10.31857/S0044453720050222. Smirnov A.N., Solomonik V.G. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. N 5. P. 956–962. DOI: 10.1134/S0036024420050210.
123. Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 10. С. 28–32. Smirnov A.N., Solomonik V.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 10. P. 28–32 (in Russian).
124. Solomonik V.G., Smirnov A.N. // *J. Chem. Theory Comput.* 2017. V. 13. P. 5240–5254. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00408.
125. Smirnov A.N., Solomonik V.G., Yurchenko S.N., Tennyson J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. N 41. P. 22794–22810. DOI: 10.1039/C9CP03208H.
126. Smirnov A.N., Solomonik V.G. // *Chem. Phys. Lett.* 2022. V. 806. P. 139980. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139980.
127. Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 4–13. Smirnov A.N., Solomonik V.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 4–13 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6094.
128. Solomonik V.G., Smirnov A.N., Navarkin I.S. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. N 14. P. 144307. DOI: 10.1063/1.4945449.
129. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Старостин Е.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 23–27. Solomonik V.G., Smirnov A.N., Starostin Y.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 1. P. 23–27 (in Russian).
130. Nandipati K.R., Vasilyev O.A., Navarkin I.S., Solomonik V.G., Domcke W. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. N 9. P. 094304. DOI: 10.1063/1.5131739.
131. Vasilyev O.A., Nandipati K.R., Navarkin I.S., Solomonik V.G., Domcke W. // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. N 12. P. 124305. DOI: 10.1063/5.0045905.
132. Наваркин И.С., Васильев О.А., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. // Сб. тр. X Всеросс. мо-лод. шк.-конф. «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново: Иван. гос. ун-т. 2022. С. 126–130. Navarkin I. S., Vasilyev O.A., Smirnov A.N., Solomonik V.G. // Proc. of the X All-Russian youth school conference “Quantum-chemical calculations: structure and reactivity of organic and inorganic molecules”. Ivanovo: Ivan. State. Univ. 2022. P. 126–130 (in Russian).
133. Васильев О.А., Соломоник В.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 31–44. Vasilyev O.A., Solomonik V.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 3. P. 31–44 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186103.5636.

Поступила в редакцию (Received) 23.03.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 05.04.2023