

УДК 547.173+539.194

МЕХАНИЗМ АДДУКТООБРАЗОВАНИЯ ПИРИДИНА С β -ДИКЕТОНАТАМИ Zn(II) И Cu(II)

© 2011 г. А.Г. Стариков¹, Р.М. Миняев², А.А. Старикова², академик В.И. Минкин^{1,2}

Методом DFT B3LYP/6-311++G(*d,p*) выполнено квантово-химическое исследование присоединения молекул пиридина к β -дикетонатам Zn(II) и Cu(II). Показано, что образованию аддуктов пиридина с комплексами цинка предшествует предреакционный комплекс. Причиной стабилизации структур с пятикоординированным атомом меди является низкая устойчивость бис-аддуктов.

Ключевые слова: β -дикетонаты, бис-хелаты, аддукты, пиридин, механизм реакции, метод теории функционала плотности.

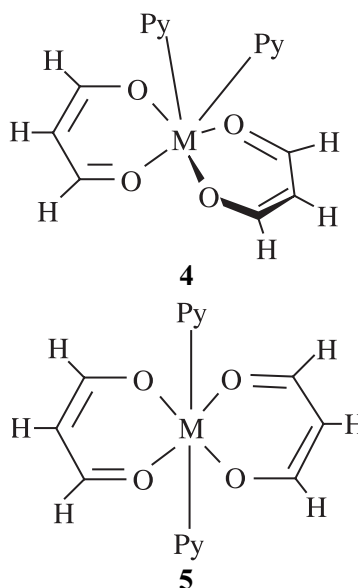
1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что аддукты β -дикетонатных комплексов переходных металлов с основаниями являются эффективными катализаторами ряда промышленно важных органических реакций, как, например, изомеризация алкенов и эпоксидирование по Мукаяма [1, 2]. В зависимости от природы металла и заместителей в лигандах образующиеся комплексы имеют *цис*-1 [3] либо *транс*-строение. В последнем случае возможно существование двух изомерных *транс*-структур, характеризующихся заслоненной 2 [4] или шахматной 3 конформацией молекул основания [5] (рис. 1).

Работы по изучению взаимодействия β -дикетонатов металлов с азотсодержащими гетероциклическими основаниями были начаты еще в начале 60-х годов прошлого века [6–8], однако установить место координации и ориентацию молекул пиридина в ходе экспериментов не удалось. Это связано с тем, что даже незначительные изменения в строении лигандов приводят к образованию структур, характеризующихся различной стереохимией координационного узла, и, как следствие, непрогнозируемым свойствам комплексов. Ранее нами исследовано взаимодействие β -дикетонатов Ni(II) с пиридином и показано, что реакция протекает без образования интермедиатов и сопровождается изменением спинового состояния [9].

С целью изучения влияния природы центрального атома на механизм взаимодействия β -дикетонатных комплексов металлов с азотсодержащими гетеро-

циклическими основаниями и установления причин стабилизации *цис*- 4 и *транс*- 5 форм образующихся аддуктов выполнено квантово-химическое исследование реакции присоединения пиридина к комплексам Zn(II) и Cu(II).



2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Все расчеты проведены с использованием программы Gaussian-03 [10] методом теории функционала плотности [11] в валентно-расщепленном базисе с включением диффузных и поляризационных функций на тяжелых и легких атомах (B3LYP/6-311++G(*d,p*)). Как показано ранее [12, 13], использованный функционал и базис хорошо воспроизводят характеристики металл- и элементорганических комплексов с открытой оболочкой. Для локализации стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проводилась пол-

¹ Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41, e-mail: andr@ipoc.rsu.ru

² НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.

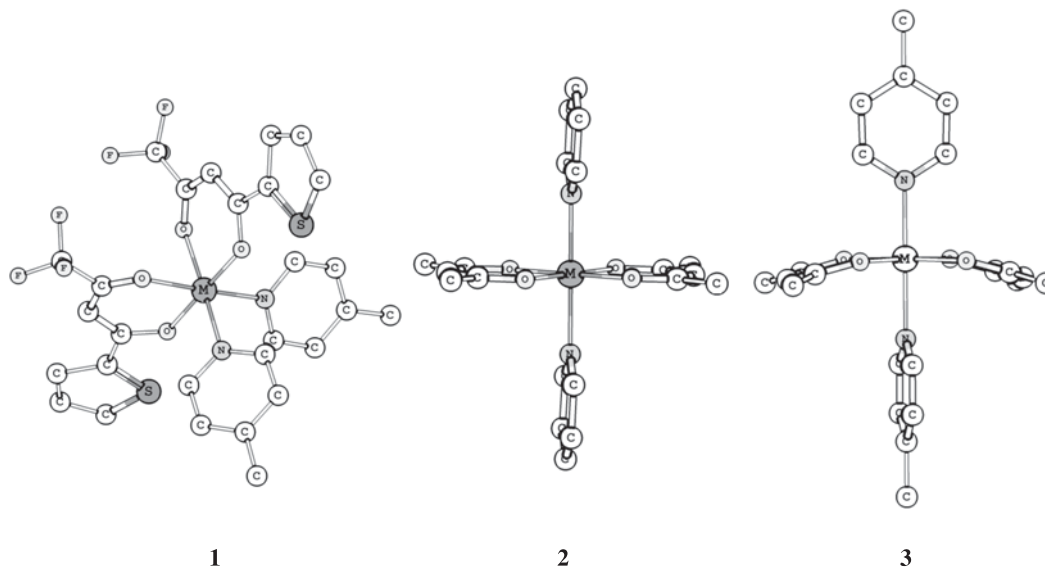


Рис. 1. Различные способы координации пиридина к β-дикетонатам металлов согласно экспериментальным данным [3–5]. Атомы водорода опущены для ясности

ная оптимизация геометрии молекулярных структур с расчетом силовых постоянных. Структуры, относящиеся к энергетическим минимумам на ППЭ, находились методом наискорейшего спуска (движением по градиентной линии) из седловой точки до соседней стационарной точки (седловой или минимума) [14]. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы с малоновым альдегидом, которые позволяют рассмотреть стабилизирующие эффекты вне зависимости от заместителей при атомах углерода.

3. СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ ПИРИДИНА С ДИКЕТОНАМИ МЕТАЛЛОВ

3.1. Комплексы Zn(II)

Проведенные расчеты показали, что присоединению первой молекулы пиридина к бис-хелату цинка **6** предшествует образование интермедиата **7**. Этот процесс сопровождается незначительными изменениями в геометрии структуры **6**, выражающимися в диспропорционировании связей Zn–O на 0,005 Å. Как видно из рис. 2, предреакционный комплекс стабилизирован двумя донорно-акцепторными связями N...H – 2,49 Å и H...O – 2,58 Å, при этом молекула пиридина расположена над одним из хелатных циклов так, что структура **7** имеет симметрию C_s . Она устойчивее изолированных молекул бис-хелата и основания на 2,1 ккал/моль. Перекоординация пиридина на ион Zn(II) происходит через переходное состояние **8** с преодолением барьера 1,8 ккал/моль. Механизм этой стадии реакции заключается во

вращении молекулы донора относительно линии H...O. Спуск из переходной структуры **8** по переходному вектору приводит к стационарной точке **9**, имеющей геометрию тригональной бипирамиды. Структура **9** отвечает основному минимуму комплекса пятикоординированного цинка, она предпочтительнее интермедиата **7** на 7,4 ккал/моль. Вопреки ожиданиям, высокосимметричная структура **10** оказалась не *транс*-изомером моно-аддукта пиридина, а переходным состоянием на пути изомеризации структуры **9**. Барьер этой внутримолекулярной перегруппировки составляет 1,6 ккал/моль.

Как следует из данных табл. 1, присоединение пиридина протекает экзотермически. Анализ рас-

Таблица 1. Относительная энергия (ΔE), относительная энергия с учетом энергии нулевых гармонических колебаний (ΔE_{ZPE}), λ – число мнимых собственных значений гессиана в структурах **6–10**, рассчитанных методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

Структура, симметрия	ΔE ,* ккал/моль	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	λ
6 , D_{2d}			0
Пиридин			0
7 , C_s	–2,5	–2,1	0
8 , C_1 , <i>TS</i>	–0,5	–0,3	1
9 , C_2	–10,3	–9,5	0
10 , C_{2v} , <i>TS</i>	–8,2	–7,9	1

Примечание. * ΔE и ΔE_{ZPE} вычисляли как разность энергий соответствующей структуры и суммы энергий пиридина и комплекса **6**.

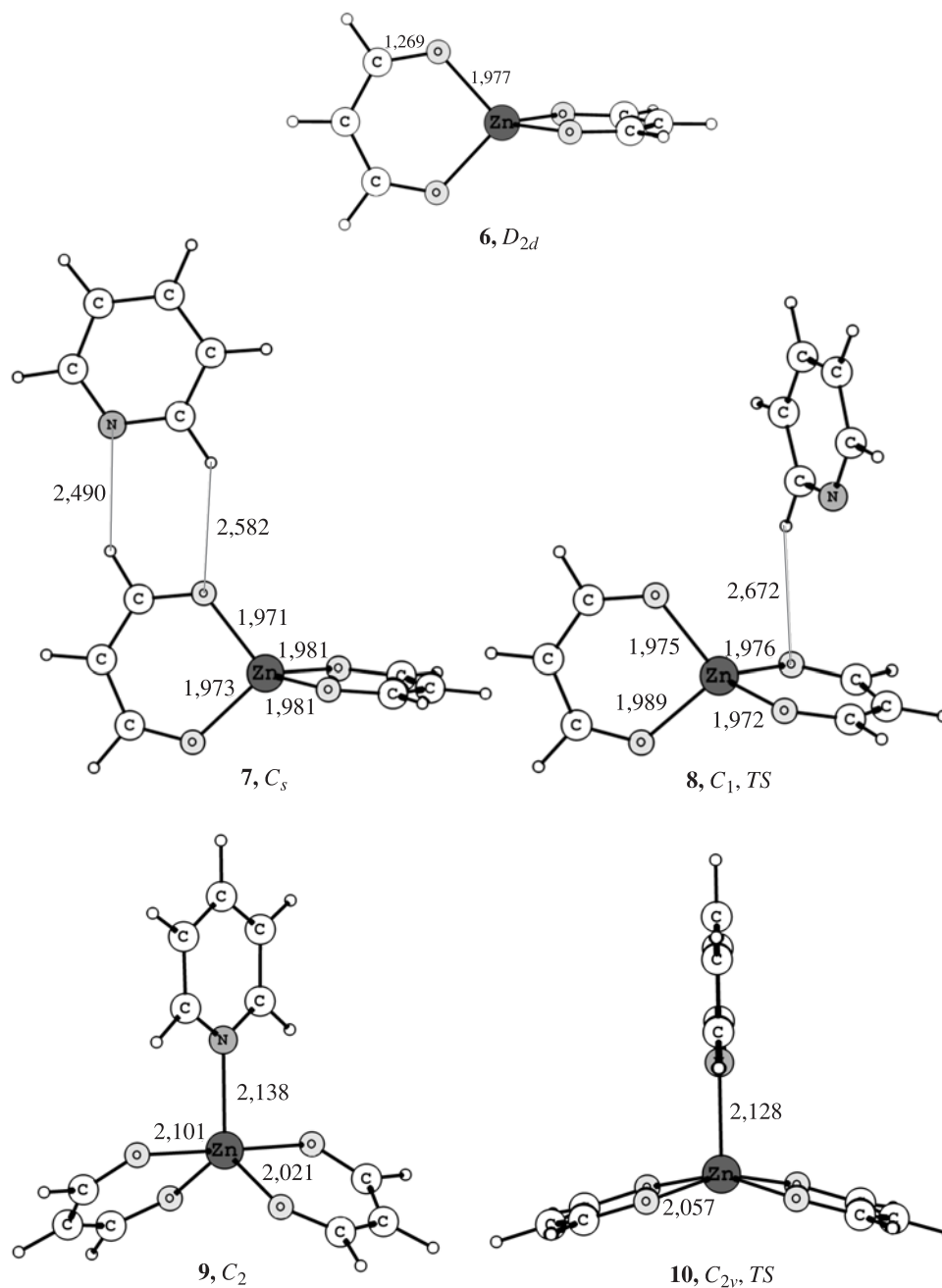


Рис. 2. Геометрические характеристики структур 6–10, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(*d,p*). Здесь и далее длины связей приведены в Å

пределения стационарных точек на ППЭ в области реакции позволяет заключить, что нереализуемость прямой атаки пиридина на ион цинка может быть связана с тетраэдрической конфигурацией координационного узла дикетонатного комплекса.

Изучение присоединения второй молекулы пиридина в *цис*-положение показало, что стабилизации устойчивого ассоциата, так же как и в рассмотренном выше случае, предшествует предреакционный комплекс. В отвечающей ему структуре 11 (рис. 3)

молекула основания стабилизирована водородной связью Н...О с одним из хелатных циклов и N...Н связью с первой молекулой пиридина. Образование *цис*-комплекса 12 происходит с преодолением барьера 1,9 ккал/моль через переходное состояние 13, которое на 1 ккал/моль предпочтительнее изолированных молекул 9 и пиридина, что свидетельствует об экзотермичности этого процесса.

Согласно результатам расчетов, образование *транс*-аддукта с псевдооктаэдрическим строением

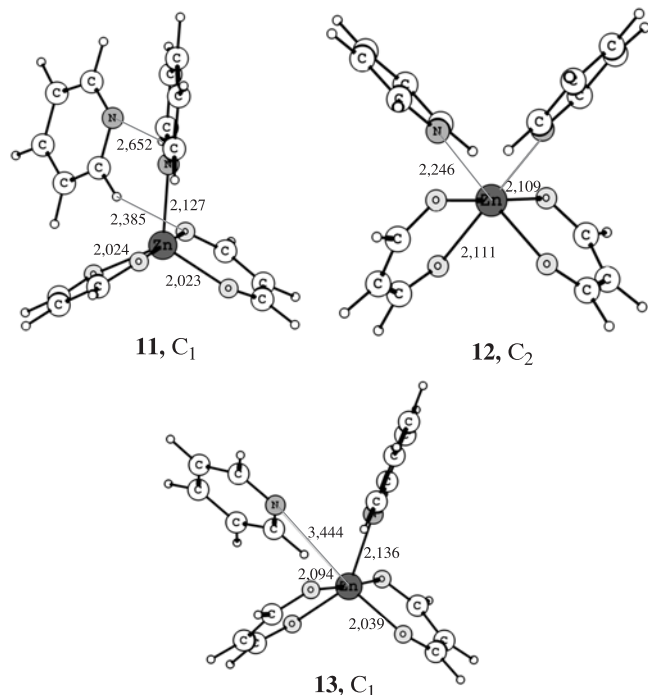


Рис. 3. Геометрические характеристики структур 11–13, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(*d,p*)

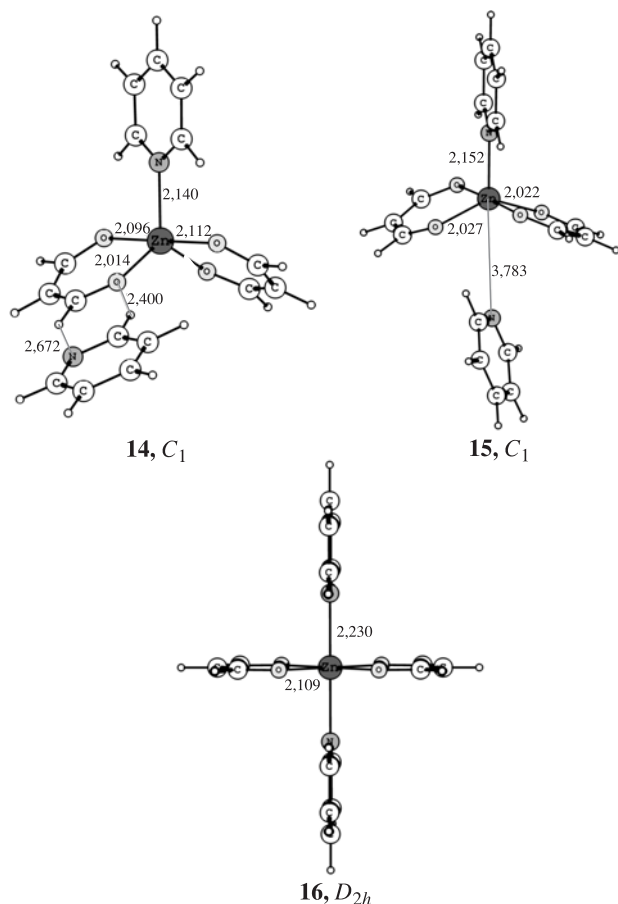


Рис. 4. Геометрические характеристики структур 14–16, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(*d,p*)

Таблица 2. Относительная энергия (ΔE), относительная энергия с учетом энергии нулевых гармонических колебаний (ΔE_{ZPE}), λ – число мнимых собственных значений гессиана в структурах 11–16, рассчитанных методом DFT B3LYP/6-311++G(*d,p*)

Структура, симметрия	ΔE ,* ккал/моль	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	λ
11, C_1	–3,2	–2,9	0
12, C_2 <i>цис</i>	–6,2	–5,5	0
13, C_1	–1,2	–1,0	1
14, C_1	–2,3	–1,8	0
15, C_1	0,2	0,3	1
16, D_{2h} <i>транс</i>	–6,2	–5,9	0

* ΔE и ΔE_{ZPE} вычислялись как разность энергий соответствующей структуры и суммы энергий молекул пиридина и комплекса 9.

координационного узла проходит через предреакционный комплекс 14, характеризующийся координацией второй молекулы пиридина в плоскости одного из хелатных циклов, как это имеет место в структуре 7 (рис. 4). Структура 14 трансформируется в устойчивую форму 16 через переходное состояние 15 с преодолением барьера 2,1 ккал/моль.

Из данных табл. 2 видно, что *транс*-комплекс 16 имеет меньшую энергию, чем *цис*-комплекс 12. Это позволяет предположить большую вероятность образования *транс*-структур. Однако переходное состояние 15 расположено несколько выше по энергии, чем изолированные молекулы бис-хелата и пиридина. Вероятно, что эндотермичность реакции образования *транс*-структуры 16 и является причиной преимущественного образования *цис*-аддуктов β -дикетонатов Zn(II) с пиридином.

3.2 Комплексы Cu(II)

Комплексообразование меди с β -дикетонами в отличие от других переходных металлов приводит к образованию продуктов, имеющих мономерное строение в кристаллическом состоянии [15]. Исследования методами рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов свидетельствуют об их планарном строении как в твердом состоянии [15], так и в газовой фазе [16, 17]. Проведенные методом теории функционала плотности расчеты строения комплекса Cu(II) [18] с малоновым альдегидом указывают на то, что β -дикетоны вне зависимости от заместителей при атомах углерода образуют с двухвалентной медью комплексы с планарным координационным узлом. Отсутствие в плоской структуре бис-хелатов меди стерических препятствий для образования ассоциатов с пири-

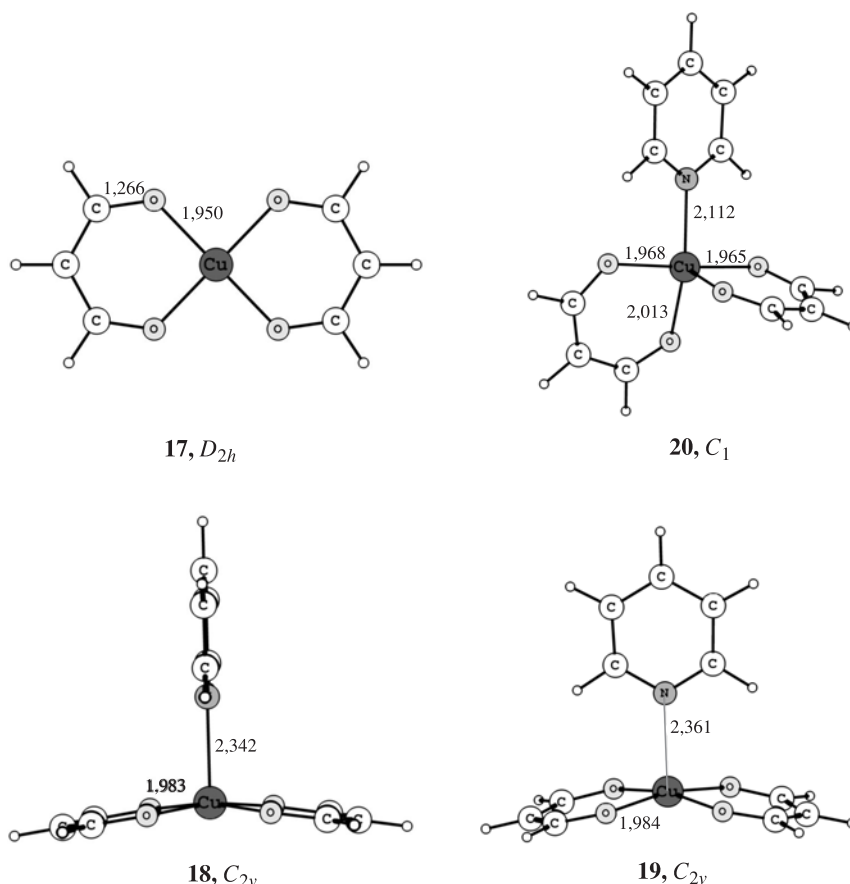


Рис. 5. Геометрические характеристики структур 17–20, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

Таблица 3. Относительная энергия (ΔE), относительная энергия с учетом энергии нулевых гармонических колебаний ($\Delta E_{\text{ЗРЭ}}$), (λ) число мнимых собственных значений гессиана в структурах 17–20, рассчитанных методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

Структура, симметрия	ΔE ,* ккал/моль	$\Delta E_{\text{ЗРЭ}}$, ккал/моль	λ
17, D_{2h}	–	–	0
Пиридин	–	–	0
18, C_{2v} <i>транс</i>	–7,4	–7,0	0
19, C_{2v}	–5,3	–5,0	0
20, C_1 <i>цис</i>	–6,1	–5,4	0

Примечание. * ΔE и $\Delta E_{\text{ЗРЭ}}$ вычислялись как разность энергий соответствующей структуры и суммы энергий молекул пиридина и комплекса 17.

Таблица 4. Относительная энергия (ΔE), относительная энергия с учетом энергии нулевых гармонических колебаний ($\Delta E_{\text{ЗРЭ}}$), λ – число мнимых собственных значений гессиана в структурах 21–26, рассчитанных методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

Структура, симметрия	ΔE ,* ккал/моль	$\Delta E_{\text{ЗРЭ}}$, ккал/моль	λ
21, D_{2h}	–10,6	–9,9	0
22, C_{2v}	–8,5	–7,7	0
23, C_1	–9,3	–8,1	0
24, C_1	–8,5	–7,5	1
25, C_1 <i>цис</i>	–9,2	–8,2	0
26, C_2	–8,0	–6,5	0

Примечание. * ΔE и $\Delta E_{\text{ЗРЭ}}$ вычислялись как разность энергий соответствующей структуры и суммы энергий молекул пиридина и комплекса 18.

дином позволяет предположить низкобарьерный механизм таких реакций.

Как показали квантово-химические расчеты, присоединение первой молекулы пиридина протекает безбарьерно. Отвечающая минимуму структура 18 на 7,0 ккал/моль энергетически предпочтительнее изолированных молекул дикетона и пиридина

(рис. 5, табл. 3). Стабилизация *транс*-комплекса 18 сопровождается сближением атомов азота и меди до 2,342 Å и нарушением копланарности хелатных циклов, угол между которыми составляет 164°. Поворот молекулы пиридина в структуре 18 на 90° приводит к стационарной точке 19, дестабилизированной по отношению к структуре 18 на 2,0 ккал/моль.

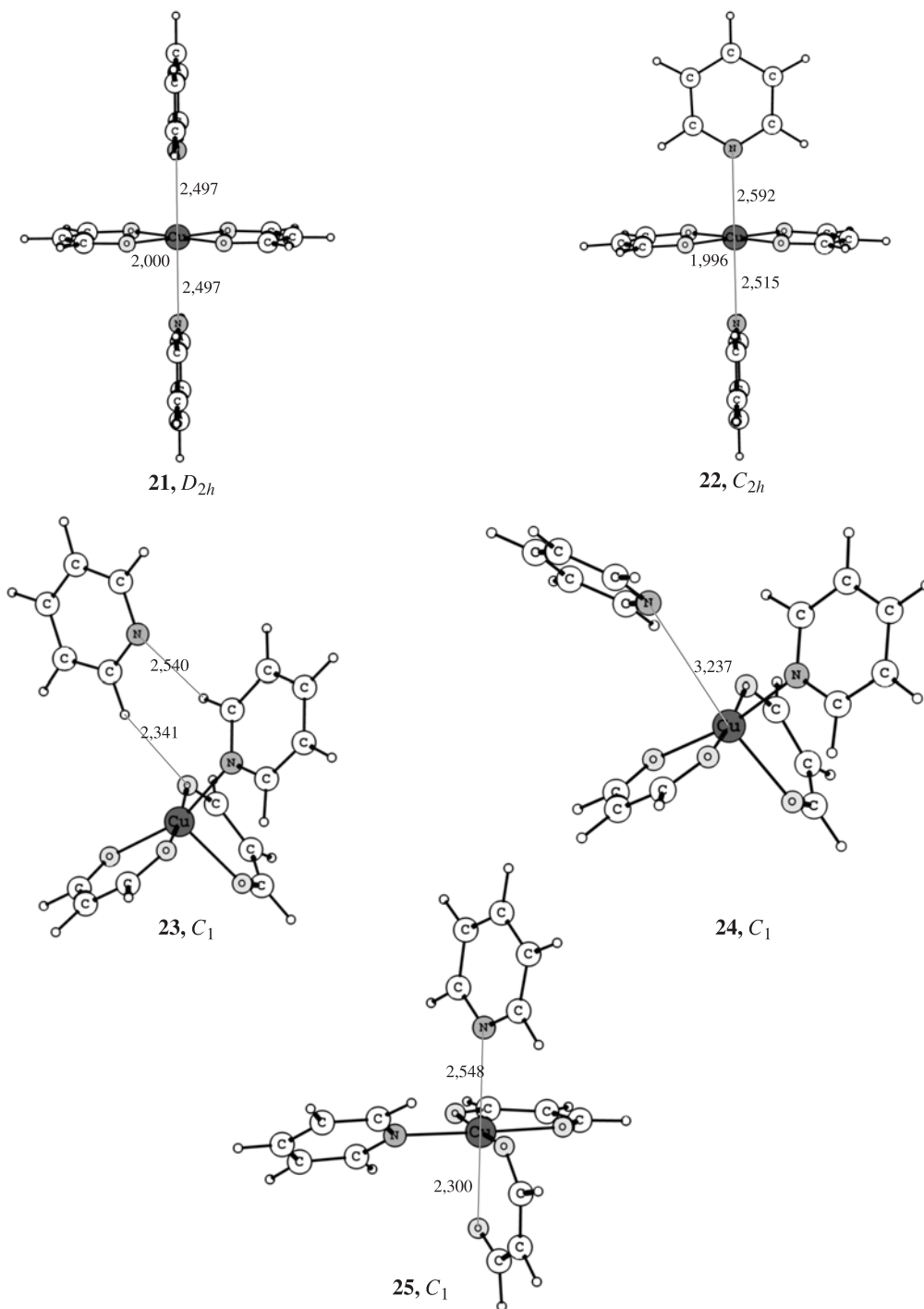


Рис. 6. Геометрические характеристики структур 21–25, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

Цис-структура **20** также менее устойчива, чем *транс*-структура **18** (1,6 ккал/моль), что свидетельствует о предпочтительности последней.

Рассмотрение шестикординированных аддуктов меди показало, что наиболее выгодной является *транс*-структура **21** (симметрия D_{2h}), в которой длины связей Cu–O и Cu–N составляют 2,000 и 2,497 Å соответственно (рис. 6). Ее энергия стабилизации

по отношению к изолированным пиридину и комплексу **18** равна 2,9 ккал/моль. Поворот одной из молекул пиридина в структуре **21** на 90° приводит к минимуму **22**, который устойчивее изолированных молекул всего на 0,7 ккал/моль (табл. 4). Образованию *цис*-комплекса **25** предшествует интермедиат **23**, стабилизированный донорно-акцепторными связями Н–О с одним из хелатных циклов и N–Н свя-

зью с первой молекулой пиридина. Трансформация структуры **23** в **25** реализуется через переходное состояние **24**, с преодолением барьера 0.7 ккал/моль. Обращает на себя внимание геометрия структуры **25**, имеющая форму искаженного октаэдра, в котором апикальные положения занимают атомы кислорода ($\text{Cu}-\text{O} = 2,300 \text{ \AA}$) и азота ($\text{Cu}-\text{N} = 2,548 \text{ \AA}$) приходящей молекулы пиридина. Поиск симметричного *цис*-комплекса привел к структуре, дестабилизированной относительно пятикоординированного комплекса **18** и пиридина на 0,4 ккал/моль.

Результаты изучения комплексообразования β -дикетонатов меди с пиридином позволяют объяснить экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании большого числа пятикоординированных аддуктов. Оказалось, что шестикоординированные *транс*-структуры малоустойчивы ($\Delta E_{\text{стаб.}} = 3 \text{ ккал/моль}$), а *цис*-структуры имеют отрицательную энергию стабилизации, приводящую к их диссоциации и образованию комплексов с пятикоординированными атомами меди или их димеров.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное квантово-химическое исследование присоединения молекул пиридина к β -дикетонатам Cu(II) и Zn(II) показало, что исследованный процесс является реакцией второго порядка.

Присоединение пиридина к комплексам цинка реализуется через предреакционный комплекс. Невозможность прямой атаки пиридина на ион цинка обусловлена тетраэдрической конфигурацией координационного узла.

Шестикоординированные аддукты β -дикетонатов меди характеризуются незначительной, а для *цис*-структур отрицательной энергией стабилизации, что в ряде случаев приводит к их диссоциации и образованию пятикоординированных комплексов или их димеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00684а) и гранта Президента РФ (НШ-3233.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V. New Pathways for Organic Synthesis – Practical Applications of Transition Metals // Plenum. New York, 1984. 454 p.
2. Wentzel B.B., Gosling P.A., Feiters M.C., Nolte R.J.M. Kinetic Studies on the Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Nickel(II) β -Diketonate Complexes in the Presence of Molecular Oxygen and an Aldehyde // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. P. 2241–2246.
3. Pradilla-Sorzano J., Fackler J.P. Jr. Base adducts of β -ketoenolates. V. Crystal and molecular structure of *cis*-bis(1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,4-pentanedionato)bis(pyridine)zinc(II) and copper(II) // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12. P. 1174–1182.
4. Elder R.C. Base adducts of bis(2,4-pentanedionato)cobalt(II). The crystal and molecular structure of *trans*-bis(2,4-pentanedionato)dipyridinecobalt(II), $\text{Co}(\text{AA})_2(\text{py})_2$ // Inorg. Chem. 1968. Vol. 7. P. 1117–1123.
5. Pretorius J.A., Boeyens J.C.A. Structural aspects of synergistic extraction II. The crystal structures of *cis*-bis[1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato]-bis(4-methylpyridine) Co(II) , Cu(II) and Zn(II) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. Vol. 40. P. 407–416.
6. Happe J., Ward R.L. Isotropic NMR Shifts in Pyridine-Type Bases Complexed with Paramagnetic Ni(II) and Co(II) Acetylacetonates // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. P. 1211–1217.
7. Kluiber R.W., Horrocks W.D. Jr. Proton magnetic resonance studies of pyridine complexes of bis(benzoylacetato)nickel(II) and -cobalt(II) // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6. P. 166–168.
8. Kluiber R.W., Kukla R., Horrocks W.D. Kinetics of ligand exchange in bis(4-picoline) adducts of bis(β -diketonato)nickel(II) complexes using nuclear magnetic resonance // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. P. 1319–1325.
9. Стариков А.Г., Миняев Р.М., Старикова А.А., Минкин В.И. Квантово-химическое исследование реакции присоединения пиридина к β -дикетонатным комплексам Ni(II) // Коорд. хим. 2010. Т. 36. № 8. С. 601–608.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
11. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A1133.
12. Стариков А.Г. Квантовохимическое изучение внутримолекулярных спин-запрещенных перегруппировок хелатных комплексов переходных металлов // Российский химический журнал. 2009. Т. 53. № 1. С. 115–127.
13. Стариков А.Г., Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. Электронное и пространственное строение эндоздральных комплексов фуллеренов C_{60} и C_{20} с азотом // Вестник Южного научного центра. 2007. Т. 3. № 3. С. 21–27.
14. Миняев Р.М. Градиентные линии на многомерных поверхностях потенциальной энергии и механизмы химических реакций // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 11. С. 939–961.
15. Громилов С.А., Байдина И.А. Закономерности кристаллического строения β -дикетонатов Cu(II) // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. № 6. С. 1076–1127.

16. *Shibata S., Sasase T., Ohta M.* The molecular structure of bis(acetylacetonato)copper(II) in the gas phase as determined from electron diffraction data // *J. Mol. Struct.* 1983. Vol. 96. № 3–4. P. 197–392.
17. *Giricheva N.I., Belova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A.* The molecular structure of bis(dipivaloylmethanato)copper(II) by gas electron diffraction // *J. Mol. Struct.* 1995. Vol. 352–353. P. 167–173.
18. *Стариков А.Г., Миняев Р.М., Коваль В.В., Старикова А.А.* Изучение строения и внутримолекулярной изомеризации бета-дикетонатных комплексов металлов // *Бутлеровские сообщения.* 2009. Т. 17. № 5. С. 44–53.

MECHANISM OF PYRIDINE ADDITION TO Zn(II) AND Cu(II) β -DIKETONATE COMPLEXES

A.G. Starikov, R.M. Minyaev, A.A. Starikova, and Academician of RAS V.I. Minkin

The reaction of addition of two pyridine molecules to Zn(II) and Cu(II) β -diketonate bis-chelates was studied by quantum chemical density functional theory calculations (B3LYP/6-311++G(d,p)). It has been shown that prereaction complex precedes adduct formation of zinc β -diketonate with pyridine. The low stability of bis-adducts is the reason for stabilization of structures with five-coordinate copper atom.

Key words: β -diketonates, bis-chelates, adducts, pyridine, mechanism of reaction, density functional theory.

REFERENCES

1. Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V. 1984. *New Pathways for Organic Synthesis – Practical Applications of Transition Metals*. N.-Y., Plenum: 454 p. (In English).
2. Wentzel B.B., Gosling P.A., Feiters M.C., Nolte R.J.M. 1998. Kinetic Studies on the Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Nickel(II) β -Diketonate Complexes in the Presence of Molecular Oxygen and an Aldehyde. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (13): 2241–2246. doi: 10.1039/A801175C (In English).
3. Pradilla-Sorzano J., Fackler J.P.Jr. 1973. Base adducts of beta-ketoenolates. V. Crystal and molecular structure of cis-bis(1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,4-pentanedionato) bis(pyridine)zinc(II) and copper(II). *Inorg. Chem.* 12(5): 1174–1182. doi: 10.1021/ic50123a041 (In English).
4. Elder R.C. 1968. Base adducts of bis(2,4-pentanedionato) cobalt(II). The crystal and molecular structure of trans-bis(2,4-pentanedionato)dipyridinecobalt(II), $\text{Co}(\text{AA})_2(\text{py})_2$. *Inorg. Chem.* 7(6): 1117–1123. doi: 10.1021/ic50064a013 (In English).
5. Pretorius J.A., Boeyens J.C.A. 1978. Structural aspects of synergistic extraction II. The crystal structures of cis-bis [1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato]-bis(4-methylpyridine) Co(II), Cu(II) and Zn(II). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40(3): 407–416. doi:10.1016/0022-1902(78)80415-1 (In English).
6. Happe J., Ward R.L. 1963. Isotropic NMR shifts in pyridine– type bases complexed with paramagnetic Ni^{II} and Co^{II} acetylacetonates. *J. Chem. Phys.* 39(5): 1211–1218. doi: 10.1063/1.1734416 (In English).
7. Kluiber R.W., Horrocks W.D.Jr. 1967. Proton magnetic resonance studies of pyridine complexes of bis (benzoylacetato) nickel(II) and -cobalt(II). *Inorg. Chem.* 6(1): 166–168. doi: 10.1021/ic50047a042 (In English).
8. Kluiber R.W., Kukla R., Horrocks W.D. 1970. Kinetics of ligand exchange in bis(4-picoline) adducts of bis(beta-diketonato)nickel(II) complexes using nuclear magnetic resonance. *Inorg. Chem.* 9(6): 1319–1325. doi: 10.1021/ic50088a005 (In English).
9. Starikov A.G., Minyaev R.M., Starikova A.A., Minkin V.I. 2010. Quantum chemical study of pyridine addition to Ni(II) β -diketonate complexes. *Koordinatsionnaya Khimiya. (Russian Journal of Coordination Chemistry)*. 36(8): 597–604. doi: 10.1134/S1070328410080075 (In English).
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. 2004. *GAUSSIAN 03*, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
11. Kohn W., Sham L.J. 1965. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140 (4A): A1133–A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133 (In English).
12. Starikov A.G. 2009. Quantum-chemical study of intramolecular spin-forbidden rearrangements of the transition metal chelate complexes. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal. (Russian Journal of General Chemistry)*. 79(12): 2792–2806. doi: 10.1134/S107036320912038X (In English).
13. Starikov A.G., Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Minkin V.I. 2007. [Electronic and spatial structure of endohedral complexes of fullerenes C₆₀ and C₂₀ with nitrogen]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 3(3): 21–27. (In Russian).
14. Minyaev R.M. 1994. Gradient lines on multidimensional potential energy surfaces and chemical reaction mechanisms. *Uspekhi Khimii. (Russian Chemical Reviews)*. 63(11): 883–903. doi: 10.1070/RC1994v063n11ABEH000124 (In English).
15. Gromilov S.A., Baidina I.A. 2004. Regularities of crystal structures of Cu(II) β -diketonates. *Zhurnal Strukturnoi Khimii. (J. Struct. Chem)*. 45(6): 1031–1081. doi: 10.1007/s10947-005-0096-4 (In English).
16. Shibata S., Sasase T., Ohta M. 1983. The molecular structure of bis(acetylacetonato)copper(II) in the gas phase as determined from electron diffraction data. *J. Mol. Struct.* 96(3–4): 347–352. doi:10.1016/0022-2860(83)90062-5 (In English).
17. Giricheva N.I., Belova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A. 1995. The molecular structure of bis(dipivaloylmethanato)copper(II) by gas electron diffraction. *J. Mol. Struct.* 352–353: 167–173. doi:10.1016/0022-2860(95)08841-I (In English).
18. Starikov A.G., Minyaev R.M., Koval V.V., Starikova A.A. 2009. [Study of structure and intramolecular isomerisation of beta-diketonate metal complexes]. *Butlerovskie soobshcheniya*. 17(5): 44–53. (In Russian).