

## Отчет о проделанной работе с использованием оборудования НГУ

### 1. Тема работы

Теоретическое изучение комплексов диэфиров фосфорной кислоты с рядом трехвалентных лантаноидов

### 2. Аннотация

Методом теории функционала плотности изучено образование комплексов лантаноидов  $\text{Ln}^{3+}$  с ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой (HDEHP). В расчетах HDEHP моделировалась ди-метилфосфорной кислотой (HDMP). Показано, что в органической среде образование комплекса  $\text{Ln}(\text{HDMP})_3(\text{DMP})_3$  из комплекса  $\text{Ln}(\text{DMP})_3$  определяется двумя факторами – “лантаноидным сжатием” и полярностью растворителя. Вероятность образования  $\text{Ln}(\text{HDMP})_3(\text{DMP})_3$  снижается с ростом порядкового номера лантаноида и увеличивается с уменьшением полярности растворителя. Присутствие в органической среде комплексов с числом HDMP/DMP<sup>-</sup> лигандов больше шести является маловероятным.

### 3. Состав коллектива:

Шор Елена Александровна, к.х.н., с.н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, eshor1977@gmail.com, руководитель

Шор Алексей Маркович, к.х.н., с.н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, am.shor@yandex.ru, исполнитель

Лалетина Светлана Сергеевна, к.х.н., н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, shkulepo@rambler.ru, исполнитель

### 4. Финансовая поддержка

Данная работа выполняется по Российскому базовому исследовательскому проекту № FWES-2021–0012 Института химии и химической технологии СО РАН в 2021-2025 г

### 5. Описание работ:

#### 5.1. Постановка задачи.

Целью данного проекта являлось теоретическое изучение возможности образования комплексов катионов лантаноидов  $\text{Ln}^{3+}$  с органо-фосфорными кислотами (ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой (HDEHP), в частности) с соотношением  $\text{Ln}^{3+}$ : HDEHP больше шести.

#### 5.2. Современное состояние проблемы

Сложные эфиры фосфорной кислоты широко используются как средства экстракции и разделения лантаноидов путем перевода их из водной среды в неполярную органическую фазу [1-3]. Одним из наиболее широко используемых экстрагентов, входящим в данную органо-фосфорную группу является ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (HDEHP) (Рис. 1), применяемая для извлечения широкого спектра катионов f-элементов [2-4]. Было показано, что HDEHP способна эффективно отделять тяжелые лантаноиды от легких [4], а кроме того, обладает высоким разделяющим фактором для соседних лантаноидных пар [5].

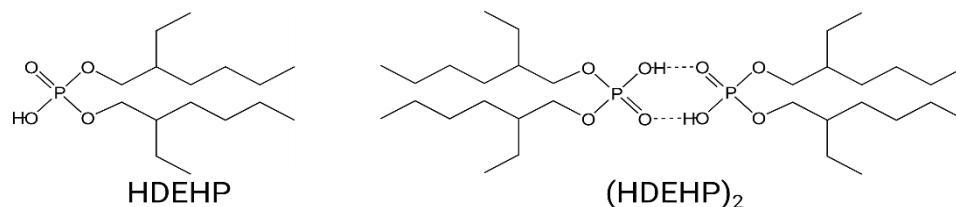


Рис. 1. Структуры мономера и димера ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты.

Понимание фундаментальных основ экстракционного процесса требует детального знания механизма комплексообразования между извлекаемым металлом и экстрагентом, включая структуру образующегося комплекса. Согласно вполне устоявшимся представлениям, в большинстве неполярных органических растворителей HDEHP присутствует в виде водородно-связанного димера (Рис. 1б) [1,5,6]. Исходя из этого, экстракционный процесс, в результате которого в органической фазе образуется комплекс катиона металла с HDEHP в соотношении 1:6, может быть описан уравнением (1) [5]:



здесь (aq) и (org) относятся к водной и органической фазе, DEHP – указывает на депротонированную форму фосфорной кислоты.

Комплексообразование ионов лантаноидов в органической фазе было изучено рядом спектроскопических методов, таких как  $^{31}\text{P}$  ЯМР [7-9], лазерный флуоресцентный анализ с временным разрешением (TRLFS) [7,10], УФ [7,11,12] и ИК [10,12] спектроскопия, электроспрей ионизационная масс-спектрометрия (ESI-MS) [7-9,13], масс-спектрометрия с использованием матричной лазерной десорбции (MALDI-MS) [9], нейтронное (SANS) [14,15] и рентгеновское (SAXS) [16] малоугловое рассеяние. Хотя данные методы не дают структурных характеристик образующихся комплексов, на их основе можно утверждать, что комплекс с соотношением 1:6 доминирует в органической фазе. Уже после первых экспериментов по изучению экстракции лантаноидов органо-фосфорными кислотами было предположено, что данный комплекс образован тремя HDEHP и тремя её депротонированными формами  $\text{DEHP}^-$ , образующими попарно три водородно-связанных димера  $[\text{HDEHP} \dots \text{DEHP}^-]$ , действующими как бидентатно координированный лиганд и формирующими октаэдрическое окружение вокруг  $\text{Ln}^{3+}$  катиона (Рис. 2). Позднее, предложенная структура была подтверждена рентгеновской абсорбционной спектроскопией. EXAFS эксперименты показали, что координационные числа  $\text{Ln}^{3+}$  по кислороду и фосфору одинаковы и равны шести [7,11,16,17], что соответствует структуре представленной на рис. 2.

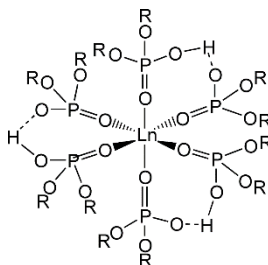


Рис. 2. Структура комплекса  $\text{Ln}(\text{HDEHP})_3(\text{DEHP})_3$ .

В тоже время масс-спектрометрические эксперименты показали, что органический растворитель может содержать не только  $\text{Ln}(\text{HDEHP})_3(\text{DEHP})_3$  комплексы, но также соединения, содержащие больше чем шесть HDEHP (или  $\text{DEHP}^-$ ) групп. В частности, были обнаружены комплексы с соотношением  $\text{Ln}:\text{HDEHP}$  равным 1:7 и 1:9 [9,13]. Полученные

результаты вполне согласуются с известным фактом, что во многих комплексах лантаноидов координационное число обычно выше шести [18]. Оценить возможность образования комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  с органо-фосфорными кислотами с различным числом кислотных групп позволяют теоретические подходы, и прежде всего, методы квантовой химии. Однако известные теоретические работы фокусируются в основном на реакционном процессе и не выходят за рамки комплекса  $\text{Ln}(\text{HDEHP})_3(\text{DEHP})_3$  [19,20].

### 5.3. Подробное описание работ, включая используемые алгоритмы

Квантово-химические (КМ) расчеты изучаемых комплексов были выполнены в рамках метода LCGTO-FF [21] теории функционала плотности, реализованного в пакете КХ программ PARAGAUSS [22,23], с использованием обменно-корреляционного meta-GGA функционала TPSS [24]. Для описания орбиталей Кона–Шэма были использованы полноэлектронные базисные– (6s1p/4s1p) для атомов H [25,26], (9s5p1d/5s4p1d) для O и C [25,27] и (12s9p1d/6s5p1d) для P [27]. Атомы La, Ce и Eu описывались псевдопотенциальными базисами (14s13p10d8f/10s8p5d4s) [28] в которых 28 остоновых электронов моделировались эффективными остоновыми потенциалами штутгартского типа [29,30]. Расчеты органо-фосфорной кислоты и её димера, имеющих в основном состоянии синглетную электронную конфигурацию, выполнялись в спин-ограниченном варианте. В то же время, комплексы лантаноидов  $\text{Ln}^{3+}$  с органо-фосфорными кислотами рассчитывались в спин-неограниченном варианте. Как и в случае свободных катионов  $\text{Ln}^{3+}$ , комплексы лантаноидов с органо-фосфорными кислотами находились в синглетном ( $\text{La}^{3+}$ ), дуплетном ( $\text{Ce}^{3+}$ ) и септетном ( $\text{Eu}^{3+}$ ) основных состояниях.

Для сокращения времени расчетов алкильные цепочки в HDEHP были замещены метильными группами. Таким образом, HDEHP была представлена в расчетах ди-метил фосфорной кислотой (HDMP).

### 5.4. Полученные результаты

Структура HDMP представлена на рис. 3. Поскольку в большинстве органических неполярных растворителей экстрагент HDEHP присутствует в основном в виде водородно-связанного димера, нами также был изучен димер  $(\text{HDMP})_2$ . Основные структурные параметры HDMP и  $(\text{HDMP})_2$ , а также сравнение с соответствующими характеристиками HDEHP и  $(\text{HDEHP})_2$ , представлены в таблице 1. Как следует из представленных данных, параметры фрагмента  $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{--}$ , как и параметры водородных связей в  $(\text{HDMP})_2$ , хорошо воспроизводят соответствующие данные ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты и ее димера [31].

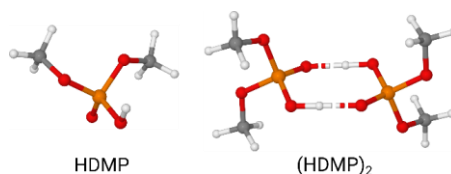


Рис. 3. Структуры мономера и димера ди-метил фосфорной кислоты.

Расчеты показывают, в газовой фазе HDMP образует водородно-связанный димер, со свободной энергией связи  $\Delta G_g^0$  равной -58.6 кДж/моль (Таб. 1), что очень близко к энергиям, рассчитанным для  $(\text{HDEHP})_2$ . Несмотря на то, что бензол — неполярный растворитель, характеризующийся небольшой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon=2.274$ ), его эффект на прочность димера значителен. Свободная энергия водородной связи в бензоле,  $\Delta G_s$ , снижается в два раза (Таб. 1). Присутствие длинных алкильных цепей в

органо-фосфорной кислоте, находящейся в органическом растворителе, ведет к увеличению  $\Delta G_s^*$  в  $(\text{HDEHP})_2$  по сравнению с  $(\text{HDMP})_2$ . Однако, следует учитывать, что имеющиеся теоретические расчеты  $(\text{HDEHP})_2$  были выполнены в менее полярных растворителях, таких как n-додекан ( $\epsilon=2,015$ ) [32] и керосин ( $\epsilon=1,80$ ) [20].

Таблица 1. Межатомные расстояния (Å) в мономерах и димерах HDMP и HDEHP, а также свободные энергии образования димеров в газовой фазе ( $\Delta G_g^0$ ) и бензоле ( $\Delta G_s^*$ ) (кДж/моль).

	Мономер		Димер	
	HDMP	HDEHP	$(\text{HDMP})_2$	$(\text{HDEHP})_2$
P=O	1.51	1.45 <sup>1</sup> , 1.48 <sup>2</sup>	1.53	1.50 <sup>1</sup> , 1.51 <sup>2</sup>
P–OH	1.64	1.63 <sup>2</sup>	1.61	1.56 <sup>2</sup>
P–OC	1.65	1.60 <sup>2</sup>	1.63	1.60 <sup>2</sup>
O–H	0.98	0.98 <sup>2</sup>	1.04	1.05 <sup>2</sup>
O...H	–	–	1.52	1.47 <sup>2</sup> , 1.53 <sup>1</sup>
O...O	–	–	2.56	2.61 <sup>2</sup> , 2.58 <sup>3</sup>
$\Delta G_g^0$	–	–	-58.6	-66.6 <sup>2</sup> , -59.0 <sup>3</sup>
$\Delta G_s^*$	–	–	-26.1	-57.2 <sup>2</sup> , -36.4 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>) [31]; <sup>2</sup>) [20]; <sup>3</sup>) [32].

Оптимизированные структуры комплексов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с HDMP представлены на рис. 4. Рассчитанные расстояния Ln–O и Ln–P, приведены в таблице 2. Структура комплекса Ln330 образована тремя анионами  $\text{DMP}^-$  и тремя кислотами HDMP, образующими три водородно связанных димера  $[\text{HDMP} \dots \text{DMP}^-]$ . Вместе три димера образуют псевдо-октаэдрическую конфигурацию вокруг катиона металла. Рассчитанные Eu–O2 и Eu–P2 расстояния в комплексе с  $[\text{HDMP} \dots \text{DMP}^-]$  лигандами хорошо воспроизводят соответствующие параметры в  $\text{Eu}(\text{HDEHP})_3(\text{DEHP})_3$  (Таблица 2), указывая на отсутствие заметного эффекта замещения алкильных цепей метильными группами на металл–лигандное взаимодействие. Рассчитанные металл–лигандные расстояния также близки к экспериментальным данным, полученными с помощью EXAFS измерений. Расчетные данные показывают влияние ”лантаноидного сжатия” на металл – лигандные расстояния. Так при переходе от комплекса с  $\text{La}^{3+}$  к комплексу с  $\text{Eu}^{3+}$  длины Ln–O и Ln–P связей сокращаются на 0.08-0.09 Å.

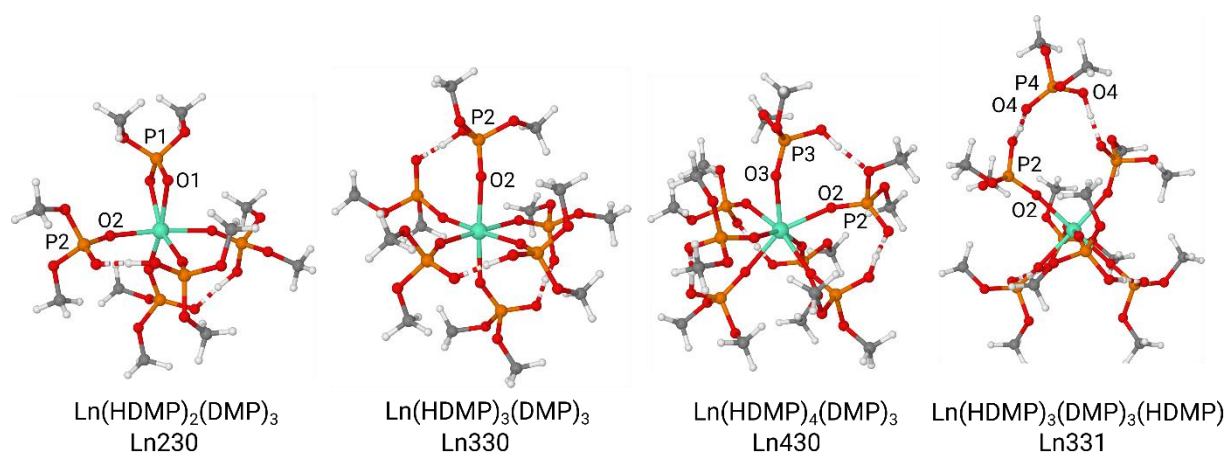
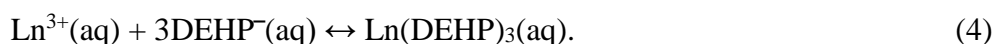


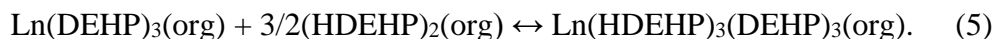
Рис. 4. Комплексы  $\text{Ln}^{3+}$  с HDMP и  $\text{DMP}^-$ .

Уравнение (1), представленное выше, рассматривается как обобщенное уравнение экстракционного процесса с участием органо-фосфорных кислот. Реальный процесс, как предполагается, состоит из нескольких стадий, включающих в себя диссоциацию

(HDEHP)<sub>2</sub>, депротонирование мономеров HDEHP в водной среде и взаимодействие DEHP<sup>–</sup> с Ln<sup>3+</sup>, с образованием комплекса Ln(DEHP)<sub>3</sub> (Ln030) [20,33]:



Образующийся комплекс Ln030 переносится в органическую фазу, где трансформируется в комплекс Ln330 [33]:



Последний процесс может быть представлен в виде трех последовательных шагов, в каждом из которых к комплексу добавляется одна органо-фосфорная кислота. Нами был изучен последний шаг данного процесса, т. е. взаимодействие HDMP с комплексом Ln230:

Комплекс Ln230 состоит из двух [HDMP...DMP<sup>–</sup>] димеров и одного DMP<sup>–</sup> мономера (Рис. 4). Ln–O и Ln–P расстояния, для мономера DMP<sup>–</sup> и димеров, различаются между собой. Ln–O1 (DMP<sup>–</sup>) расстояния длиннее Ln–O2([HDMP...DMP<sup>–</sup>]) на 0.12–0.14 Å, Ln–P1 расстояния наоборот короче Ln–P2 на 0.78–0.80 Å. При этом Ln–O2 и Ln–P2 расстояния между Ln<sup>3+</sup> и [HDMP...DMP<sup>–</sup>] в комплексах Ln230 и Ln330 идентичны в пределах 0.01 Å. Последний результат показывает, обоим комплексам межлигандное взаимодействие минимально, а шести-координированное окружение Ln<sup>3+</sup> является оптимальным.

Свободная энергия Гиббса в газовой фазе ( $\Delta G_g^0$ ) остается отрицательной для всех изучаемых Ln<sup>3+</sup> (Таб. 2), однако снижается в ряду La<sup>3+</sup> > Ce<sup>3+</sup> > Eu<sup>3+</sup>. Характер реакции может измениться при переносе ее в органическую фазу. В бензоле для комплексов Ln230 с La<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup> свободные энергии реакции ( $\Delta G_s^*$ ) снижаются до нескольких кДж/моль, однако спонтанный характер реакции сохраняется (Таб. 2). В тоже время, для Eu<sup>3+</sup> присоединение HDMP к Ln230 в бензоле становится невыгодным.

Таблица 2. Свободные ( $\Delta G_g^0$ ,  $\Delta G_s^*$ ) энергии присоединения HDMP к комплексам Ln230 (кДж/моль).

	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>
$\Delta G_g^*$	-20.4	-16.3	-5.8
$\Delta G_s^*$	-5.8	-3.8	6.1

Образование комплекса с соотношением Ln:HDMP = 1:7 было изучено на двух моделях. В первой, HDMP внедрялась в первую координационную сферу Ln<sup>3+</sup> (Ln330→Ln430). Во второй, HDMP находилась во внешней координационной сфере (Ln330→Ln331). В комплексе Ln430 (Рис. 4) четвертая HDMP координирована на Ln<sup>3+</sup>, что изменяет координационные числа Ln<sup>3+</sup> по кислороду и фосфору с 6 до 7, что оказывает заметный эффект на взаимодействие [HDMP...DMP<sup>–</sup>] димеров с Ln<sup>3+</sup>. В случае La<sup>3+</sup> электронная энергия ( $\Delta E$ ) присоединения HDMP имеет отрицательное значение. Начиная с Ce<sup>3+</sup> значения  $\Delta E$  указывают на эндотермический характер Ln330→Ln430 процесса (таблица 3). Учет термодинамических и сольватационных условий увеличивает энергию, которую необходимо сообщить процессу на 31.9 – 46.4 кДж/моль. Эндотермичность также возрастает в ряду La<sup>3+</sup> < Ce<sup>3+</sup> < Eu<sup>3+</sup>.

В комплексе Ln331 дополнительная HDMP координируется во внешней сфере. В этом случае, HDMP оказывает незначительное влияние на металл – лигандное взаимодействие. Как и в случае Ln330→Ln430, процесс Ln330→Ln331 является эндотермическим. Однако, в противоположность Ln330→Ln430 процессу, энергии

образования Ln331 практически не зависят от вида лантаноида (таблица 3). Как следует из полученных данных, для легких лантаноидов предпочтительнее образование Ln430, тогда как для  $\text{Eu}^{3+}$  комплекс Ln331 становится более выгодным.

Таблица 3. Электронные ( $\Delta E$ ) и свободные ( $\Delta G_s^*$ ) энергии присоединения HDMP к комплексам Ln330 (кДж/моль).

		$\text{La}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$
Ln330→Ln430	$\Delta E$	-1.6	6.4	15.8
	$\Delta G_s^*$	32.9	38.3	62.2
Ln330→Ln331	$\Delta E$	8.1	8.1	5.9
	$\Delta G_s^*$	43.5	43.7	42.6

Как следует из данных представленных в таблице 3, в случае Ln430 изменение  $\Delta G_s^*$  при переходе от  $\text{La}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$  равно 23.1 кДж/моль, тогда как для Ln331 изменение  $\Delta G_s^*$  не превышает 1.1 кДж/моль. Таким образом, “лантаноидное сжатие” не влияет на связывание органо-фосфорной кислоты, располагающейся во внешней координационной сфере. Абсолютные величины  $\Delta G_s^*$  обоих комплексов начинаются от 32.9 кДж/моль и выше, что явно указывает на малую вероятность образования Ln430 и Ln331 в бензоле.

Таким образом, методом теории функционала плотности было показано, что вероятность образования в органическом растворителе  $\text{Ln}(\text{HDMP})_3(\text{DMP})_3$  из комплекса  $\text{Ln}(\text{DMP})_3$  падает при переходе от легких лантаноидов к тяжелым. Присоединение к  $\text{Ln}(\text{HDMP})_3(\text{DMP})_3$  органо-фосфорного лиганда сопровождается изменением координационного числа  $\text{Ln}^{3+}$  с 6 до 7. Как следствие, растет межлигандное взаимодействие, как между  $[\text{HDMP} \dots \text{DMP}]$  димерами, так и между ними и мономером. Межлигандное взаимодействие является определяющим параметром, влияющим на образование  $\text{Ln}(\text{HDMP})_4(\text{DMP})_3$  комплекса, делая образование такого комплекса маловероятным.

#### По результатам проекта опубликована статья:

Шор А.М., Лалетина С.С., Наслузов В.А., Иванова-Шор Е.А., Теоретическое изучение комплексов диэфиров фосфорной кислоты с рядом трехвалентных лантаноидов, ЖСХ, т.66, №11, 2025, 156109, DOI 10.26902/JSC\_id156109.

#### 5.5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Системы, моделируемые в данной работе, содержали более 90 различных атомов, что составляло около 700 электронов, которые надо было моделировать квантово-механическими методами. Вычислительный кластер Новосибирского госуниверситета смог предоставить вычислительные мощности адекватные размерам изучаемых моделей. Для различных задач были использованы от 30 до 60 ядер, что позволило выполнять расчеты в относительно приемлемые сроки.

#### Список литературы:

1. Z. Kolarik. Solvent Extr. Ion Exch., 2010, 28 (6), 707–763.
2. P. A. Yudaev, N. A. Kolpinskaya, E. M. Chistyakov. Hydrometallurgy, 2021, 201, 105558.
3. F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle. Miner. Eng., 2014, 56, 10–28.
4. V. V. Belova. Theor. Found. Chem. Eng., 2017, 51 (4), 599–609.
5. D. Peppard, G. Mason, J. Maier, W. Driscoll, J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4 (5-6), 334-343.

6. A. Buch, M. Stambouli, D. Pareau, G. Durand. *Solv. Ext. Ion Exch.*, 2002, 20 (1), 49-66.
7. J. M. Muller, C. Berthon, L. Couston, D. Guillaumont, R. J. Ellis, N. Zorz, J.-P. Simonin, L. Berthon. *Hydrometallurgy*, 2017, 169, 542–551.
8. C. Marie, B. Hiscox, K. L. Nash. *Dalton Trans.*, 2012, 41 (3), 1054-1064.
9. C. Scharf, A. Ditzel, K. Schwerdtfeger, S. Fürmeier, T. Brunh, D. E. Kaufmann, J. C. Namyslo. *Metall. Mater. Trans. B*, 2005, 36, 429-436.
10. T. S. Grimes, G. Tian, L. Rao, K. L. Nash. *Inorg. Chem.*, 2012, 51 (11), 6299–6307.
11. B. J. Gullekson, A. T. Breshears, M. A. Brown, J. B. Essner, G. A. Baker, J. R. Walensky, A. Paulenova, A. V. Gelis. *Inorg. Chem.*, 2016, 55 (24), 12675–12685.
12. G. J. Lumetta, S. I. Sinkov, J. A. Krause, L. E. Sweet. *Inorg. Chem.*, 2016, 55 (4), 1633–1641.
13. E. Leclerc, D. Guillaumont, P. Guilbaud, L. Berthon. *Radiochim. Acta*, 2008, 96 (2), 85–92.
14. T. S. Grimes, M. P. Jensen, L. Debeer-Schmidt, K. Littrell, K. L. Nash. *J. Phys. Chem. B*, 2012, 116 (46), 13722–13730.
15. M. P. Jensen, R. Chiarizia, V. Urban. *Solvent Extr. Ion Exch*, 2001, 19 (5), 865-884.
16. R. J. Ellis. *Inorg. Chim. Acta*, 2017, 460, 159–164.
17. V. A. Cocalia, M. P. Jensen, J. D. Holbrey, S. K. Spear, D. C. Stepinski, R. D. Rogers. *Dalton Trans.*, 2005, 11 (11), 1966–1971.
18. T. Moeller. In: *MTP International Review of Science*, / Ed. K-W. Bagnall. Series One, Vol. 7. London: Butterworths. 1972, 275–298.
19. J. Luo, C. Wang, J. Lan, Q. Wu, Y. Zhao, Z. Chai, C. Nie, W. Shi. *Sci. China Chem.*, 2016, 59, 324–331.
20. Y. Jing, J. Chen, L. Chen, W. Su, Y. Liu, D. Li. *J. Phys. Chem. A*, 2017, 121 (12), 2531–2543.
21. B. Dunlap, N. Rösch. *Adv. Quantum Chem.*, 1990, 21, 317-339.
22. T. Belling, T. Grauschopf, S. Krüger, F. Nörtemann, M. Staufer, M. Mayer, V. A. Nasluzov, U. Birkenheuer, N. Rösch. *Paragauss: A Density Functional Approach to Quantum Chemistry on Parallel Computers*. In: *Scientific Computing in Chemical Engineering II*, / Eds. F. Keil, W. Mackens, H. Voß, J. Werther. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999, 66–73.
23. T. Belling, T. Grauschopf, S. Krüger, F. Nörtemann, M. Staufer, M. Mayer, V. A. Nasluzov, U. Birkenheuer, A. Hu, A. V. Matveev, A. M. Shor, M. S. K. Fuchs-Rohr, K. M. Neyman, D. I. Ganyushin, T. Kerdcharoen, A. Woiterski, A. B. Gordienko, S. Majumder, M. H. Rotllant, R. Ramakrishnan, G. Dixit, A. Nikodem, T. Soini, M. Roderus, N. Rösch. *PARAGAUS*, version 4.0, Technische Universität München, 2014.
24. J. Tao, J. Perdew, V. Staroverov, G. Scuseria. *Phys. Rev.*, 2003, 91 (14), 146401.
25. F. B. van Duijneveldt. IBM Research Report, 1971, No. RJ945.
26. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* / Ed. S. Huzinaga. Amsterdam: Elsevier, 1984.
27. A. Veillard. *Theor. Chim. Acta*, 1968, 12, 405-411.
28. X. Cao, M. Dolg. *J. Molec. Struct. Theochem*, 2002, 581 (1-3), 139-147.
29. X. Cao, M. Dolg. *J. Chem. Phys.*, 2001, 115 (16), 7348-7355.
30. M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90 (3), 1730-1734.
31. P. K. Verma, B. Mahanty, S. M. Ali, P. K. Mohapatra. *Inorg. Chem.*, 2021, 60 (14), 10147–10157.
32. J. Luo, C.-Z. Wang, J.-H. Lan, Q.-Y. Wu, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai, C.-M. Nie, W.-Q. Shi. *Dalton Trans.*, 2015, 44 (7), 3227-3236.
33. K Yoshizuka, H Kosaka, T Shinohara, K Ohto, K Inoue. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, 69 (3), 589–596.