

А. Н. Маслий, Т. Н. Гришаева, В. В. Баковец,  
Ан. М. Кузнецов

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ  
СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ  
АКВАКОМПЛЕКСОВ Cu(II) В ПОЛОСТИ КУКУРБИТ[n]УРИЛОВ (n=6,8)**

*Ключевые слова:* теория функционала плотности, континуальная модель РСМ, кавитанд, кукурбит[n]урил, аквакомплекс, соединения включения.

*В рамках теории функционала плотности рассчитаны термодинамические и структурные характеристики соединений включения на основе аквакомплекса меди(II) и кукурбит[n]урилов (n=6,8).*

*Key words:* density functional theory, РСМ, cavitand, cucurbit[n]uril, aquacomplex, inclusion compounds.

*Thermodynamic and structural parameters of inclusion compounds based on the copper(II) aquacomplexes and cucurbit[n]urils (n=6,8) within the density functional theory have been calculated.*

**Введение**

Одним из актуальных направлений современной супрамолекулярной химии является изучение соединений включения металлокомплексов в органические макроциклические нанокавитанды [1]. Подобные соединения широко распространены в живых системах и являются основой функционирования многих жизненно важных процессов, как, например, транспорт через клеточную мембрану и ферментативный катализ. Целью исследований по включению металлокомплексов в органический кавитанд является создание уникального микроокружения иона металла, сходного с окружением в металлоферментах. Практическое применение исследуемых систем на сегодняшний день довольно разнообразно. В частности, они используются в качестве модельных соединений при изучении транспорта ионов металлов в биологических системах [2], для регенерации металлов [3], в качестве контрастных веществ в исследованиях методом ЯМР [4], для радиоактивной диагностики [5].

В качестве молекулярного контейнера для металлокомплексов часто используют макроциклы семейства кукурбит[n]урилов. Семейство кукурбит[n]урилов ( $C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}$ , СВ[n], n = 5–10) состоит из гомологов, отличающихся числом гликольурильных фрагментов (n – число этих фрагментов), попарно соединенных между собой двумя метиленовыми мостиками. Выбор таких макроциклов для создания новых супрамолекулярных ансамблей объясняется их уникальными свойствами. Порталы кукурбит[n]урилов, образованные атомами кислорода карбонильных групп, обладают достаточно высоким отрицательным зарядом, поэтому СВ[n] в металлокомплексах могут выступать как в роли внутри-, так и внешнесферных лигандов. Кукурбит[n]урилы также обладают жесткой высокосимметричной структурой, гидрофобной полостью достаточно крупных размеров, высокой термической и химической

устойчивостью. Одним из примеров комбинированного экспериментально-теоретического изучения реакций, протекающих внутри полости нанокавитандов, является работа [6], в которой исследовалось восстановление водородом ацетилацетонатного комплекса, сорбированного кукурбит[8]урилом.

Ранее в [7–10] на основе квантово-химического моделирования нами были исследованы структурные и термодинамические характеристики образования кукурбит[n]урилов и сделан вывод о наиболее вероятном механизме их формирования. В работах [11–14] была установлена возможность встраивания в полость кукурбит[8]урила комплексов никеля(II) и меди(II) с некоторыми би- и тетрадентатными лигандами. Однако исследований включения в полость кукурбит[n]урилов комплексов с монодентатными лигандами ранее не проводилось. Простейшим примером таких комплексов являются аквакомплексы многих металлов, формирующиеся в водных растворах. Так, например, в водном растворе ионы меди (II) присутствуют в виде аквакомплекса  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  с молекулами воды в качестве монодентатного лиганда. В данной работе нами была поставлена задача выяснить, возможно ли встраивание этого комплекса в полость кукурбитрилов как целого, или же ближайшее гидратное окружение иона Cu(II) внутри полости претерпевает какие-либо структурные изменения. Решение такой задачи имеет фундаментальное значение, поскольку в комплексообразовании любого иона с другими лигандами в водном растворе аквакомплекс является реперным комплексом. Мы ограничились рассмотрением только кукурбитурилов СВ[6] и СВ[8] (рис. 1.), так как именно эти гомологи наиболее часто используются экспериментаторами в качестве молекулярных контейнеров.

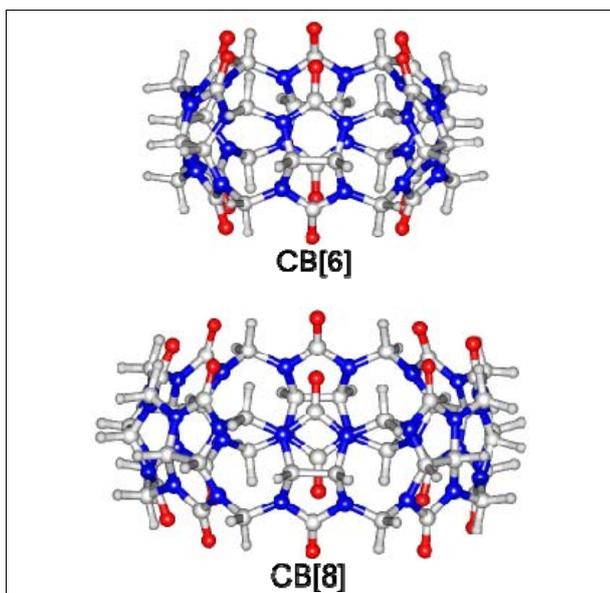


Рис. 1 – Строение макроциклических кавитандов кукурбит[6]урила и кукурбит[8]урила

### 1 Методика исследования

Квантово-химические расчеты проводились с помощью высокоэффективного программного пакета PRIRODA [15] на уровне теории функционала плотности с использованием функционала PBE [16]. Для всех атомов использовался полный электронно-коррелированный TZ базисный набор 3z [17], специально оптимизированный для данного функционала, включающий в себя поляризационные атомные орбитали, содержащие диффузные компоненты гауссовых функций. Системы с открытой электронной оболочкой рассчитывались в рамках неограниченной по спину версии метода PBE. Полная газофазная оптимизация всех систем проводилась без каких-либо ограничений по симметрии. После оптимизации геометрии проводился расчет частот нормальных колебаний макромолекулы. Отсутствие мнимых значений частот в колебательном спектре свидетельствовало о том, что оптимизированные структуры соответствуют минимумам на многомерной поверхности полной энергии. На основе проведенного термодимического анализа были получены полные энтропии систем, а также термальные поправки к энергии, с помощью которых рассчитывались полные энтальпии и свободные энергии Гиббса.

Поскольку программный пакет PRIRODA не предусматривает возможности проведения квантово-химических расчетов с учетом влияния растворителя, нами использовался следующий подход решения этой проблемы. При фиксированной геометрии частиц, участвующих в реакции, оптимизированной с помощью программы PRIRODA, проводился расчет свободной энергии их гидратации с помощью программного пакета GAUSSIAN 09 [18] в рамках модели поляризуемого континуума PCM (Polarizable Continuum Model [19-

31]) со статической диэлектрической проницаемостью  $\epsilon=78,4$  (водный раствор). Эти расчеты проводились на уровне теории функционала плотности в версии B3LYP [32,33] с использованием базисного набора атомных орбиталей 6-31G(d,p).

Энергия сольватации (гидратации) отдельной частицы рассчитывалась как разность ее полной энергии в растворе и полной энергии в газовой фазе. Предполагалось, что термодимические поправки к полной энергии частицы в газовой фазе и в растворе изменяются мало, поэтому эта разность прибавлялась к полной энтальпии и полной свободной энергии Гиббса для получения этих параметров с учетом сольватационных эффектов.

### 2 Результаты и обсуждение

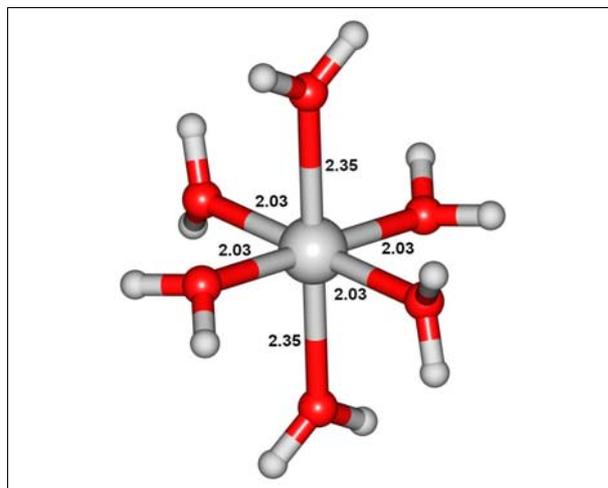


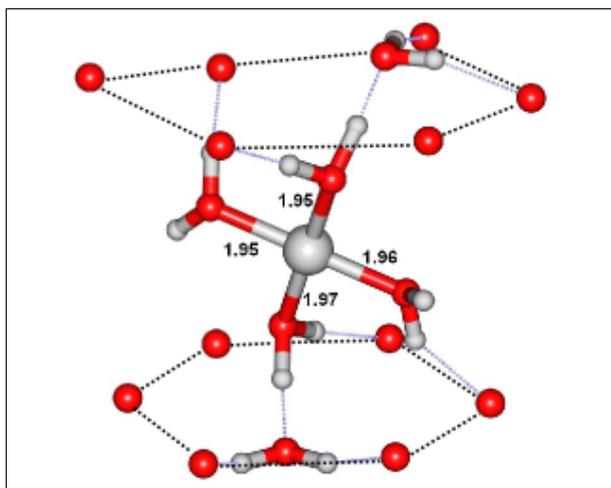
Рис. 2 – Структура аквакомплекса меди(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Хорошо известно, что аквакомплекс меди(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  имеет октаэдрическое строение с тетрагональным искажением, обусловленным эффектом Яна-Теллера: четыре молекулы воды образуют плоскочетырёхугольное окружение иона меди(II), а две другие молекулы расположены в аксиальном направлении на несколько большем удалении от иона меди, чем экваториальные молекулы. Из проведенных нами расчётов была получена структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , показанная на рисунке 2. В экваториальной плоскости расстояние Cu-OH<sub>2</sub> составляет 2.03 Å, а в аксиальном направлении – 2.35 Å.

Как было ранее показано в ряде работ [7,33,34], в водных растворах в полости кукурбит[*n*]урилов всегда присутствуют молекулы воды, поэтому встраивание любой частицы из раствора в полость будет носить конкурентный характер и сопровождаться вытеснением части или всех молекул воды из полости. Поэтому на первом этапе необходимо установить число молекул воды, составляющих гидратное окружение иона Cu(II), включенного в полость кавитанда.

## 2.1 Гидратация иона меди(II) в полости СВ[6]

Исходя из внутренних размеров полости кавитанда СВ[6] и линейных размеров аквакомплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  можно допустить возможность внедрения последнего как целого в полость СВ[6]. Нами была выполнена полная оптимизация геометрии системы, состоящей из СВ[6] и включенного в него комплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  с исходной геометрией, приведенной на рисунке 2. При оптимизации в качестве стартовых было взято две различных ориентации комплекса внутри полости СВ[6]. В результате оптимизации обе стартовые структуры сводились к одной и той же структуре, приведенной на рисунке 3.



**Рис. 3 – Структура соединения включения  $([\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O})@CB[6]$ . Для более наглядного представления у СВ[6] показаны только порталые атомы кислорода**

Анализ этой структуры показывает, что внутри полости кавитанда координационное число в аквакомплексе меди(II) понижается от 6 до 4: две аксиальные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  теряют связь с центральным атомом меди, при этом каждая из них образует две водородные связи (одну связь с порталым атомом кислорода и другую – с одной из четырех экваториальных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  комплекса). Четыре экваториальные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  плоскокватратного комплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  образуют непосредственные водородные связи с порталыми атомами кислорода, что обуславливает фиксацию комплекса в ориентации, в которой его плоскость почти параллельна главной оси симметрии кавитанда (рис. 3.). При этом дополнительный вклад в стабилизацию такой ориентации вносят две «бывшие» аксиальные молекулы, образующие водородные связи с порталыми кислородными атомами и экваториальными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  комплекса.

Уменьшение координационного числа аквакомплекса в СВ[6] можно объяснить тем, что донорно-акцепторные связи аксиальных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с центральным атомом в аквакомплексе  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  оказываются заметно слабее по сравнению с их водородными связями с сильно

гидрофильными порталыми атомами кислорода, несущими значительный отрицательный заряд. Переход от шестикординированного к четырехкординированному комплексу несколько увеличивает прочность донорно-акцепторной связей экваториальных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с центральным атомом комплекса, что приводит к укорочению длин этих связей до  $\sim 1,95 \text{ \AA}$  (рисунок 3) по сравнению с таковыми в изолированном  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (рис. 2.). При этом наблюдаются некоторые искажения структуры самого кавитанда, а именно, отклонение шестиугольных кислородных порталов от формы правильного шестиугольника.

Таким образом, соединение включения на основе СВ[6] и аквакомплекса  $\text{Cu}(\text{II})$  можно представить в виде формулы  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}@CB[6]$ .

Далее нами была сделана оценка термодинамической возможности образования такого соединения включения исходя из того, что в водном растворе исходными реагентами являются аквакомплекс  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и СВ[6], включающий в своей полости несколько молекул воды.

Как было показано ранее в [33], термодинамически наиболее вероятно, что в водном растворе кукурбит[6]урилы в его полости присутствуют четыре молекулы воды и образуется соединение включения состава  $(\text{H}_2\text{O})_4@CB[6]$ . Такой факт, на первый взгляд, может показаться странным: почему согласно приведенным выше результатам в СВ[6] может включиться значительный по размеру аквакомплекс, содержащий центральный ион меди и шесть молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , в то время как незакомплексованных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в полость СВ[6] включаются только четыре. В [33] было показано, что в полости СВ[6] могут быть включены четыре, пять и даже шесть молекул воды. Однако, внутри кавитанда молекулы воды образуют водно-молекулярные кластеры, обусловленные водородными связями, т.е. имеет место структурирование воды, сопровождающееся снижением энтропии системы. Поэтому, как показали расчеты, существование кластера  $(\text{H}_2\text{O})_4$  внутри СВ[6] оказывается термодинамически существенно более вероятным по сравнению с кластером  $(\text{H}_2\text{O})_6$ .

Таким образом, с учетом вышесказанного процесс включения в водном растворе гидратированного иона меди(II) в кавитанд СВ[6] можно выразить следующим уравнением:



Стандартные значения изменения энтропии, энтальпии и свободной энергии Гиббса ( $\Delta S^\circ_{298}$ ,  $\Delta H^\circ_{298}$  и  $\Delta G^\circ_{298}$ ) могут быть рассчитаны как разности суммы полной энтропии, энтальпии или свободной энергии Гиббса для продуктов реакции и соответствующей суммы для исходных реагентов. В реакциях подобного типа в водных растворах с участием молекул воды следует учесть, что в стандартных условиях концентрация воды в воде

составляет 55,56 моль/л, а не 1 моль/л, как других реагентов водного раствора. Поэтому к полученному значению изменения свободной энергии Гиббса следует внести поправку  $\pm RT \ln [H_2O]^x$  ( $x$  – число молей воды в уравнении,  $[H_2O] = 55,56$  моль/л, знак плюс, если молекулы  $H_2O$  присутствуют в правой части уравнения, и минус, если в левой части). Так, эта поправка составляет  $\pm 2,378$  ккал на 1 моль воды.

С учетом вышесказанного для реакции (1) получают следующие значения термодинамических параметров:  $\Delta H_{298}^\circ = -9,51$  ккал,  $\Delta S_{298}^\circ = 31,9$  кал/К,  $\Delta G_{298}^\circ = -14,07$  ккал в расчете на 1 моль каждого из исходных реагентов.

Приведенные модельные оценки показывают, что в стандартных условиях реакция (1) протекает с выделением теплоты ( $\Delta H_{298}^\circ < 0$ ), а отрицательное значение  $\Delta G_{298}^\circ$  свидетельствует о заметной термодинамической вероятности ее протекания, которая возрастает с увеличением температуры, поскольку изменение энтропии  $\Delta S_{298}^\circ > 0$ .

## 2.2 Гидратация иона меди(II) в полости СВ[8]

Кукурбит[8]урил с точки зрения практического применения представляет значительно больший интерес, чем кукурбит[6]урил, поскольку обладает более объемной внутренней полостью, а поэтому способен включать более крупные гостевые молекулы. Так, ранее в [35] было показано, что во внутреннюю полость СВ[8] в водном растворе термодинамически наиболее вероятно включение 10 молекул воды по сравнению с 4 молекулами в СВ[6]. В соответствии с этим исследование гидратации иона  $Cu(II)$  в полости СВ[8] нами осуществлялось по следующему алгоритму.

В полость СВ[8] в произвольной ориентации помещался аквакомплекс  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  с исходной геометрией, приведенной на рисунке 2, таким образом, чтобы атом  $Cu$  находился в центре полости кавитанда. Далее к этой исходной структуре последовательно добавлялись от одной до четырех молекул  $H_2O$ , и каждая структура подвергалась полной оптимизации геометрии. Не останавливаясь на детальном анализе полученных при этом промежуточных структур, рассмотрим только наиболее выгодную, в которой аквакомплекс  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  во второй гидратной оболочке имеет четыре молекулы  $H_2O$  (рис. 4).

Как видно из рисунка, ион  $Cu(II)$  в полости СВ[8] в целом гидратирован десятью молекулами  $H_2O$ , причем длины связей в  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  внутри полости практически совпадают с таковыми в изолированном комплексе, хотя и наблюдается заметное искажение комплекса в аксиальном направлении (угол  $H_2O-Cu-OH_2$  менее  $180^\circ$ ). Однако в отличие СВ[6] от каких-либо искажений структуры самого кавитанда в данном случае не наблюдается.

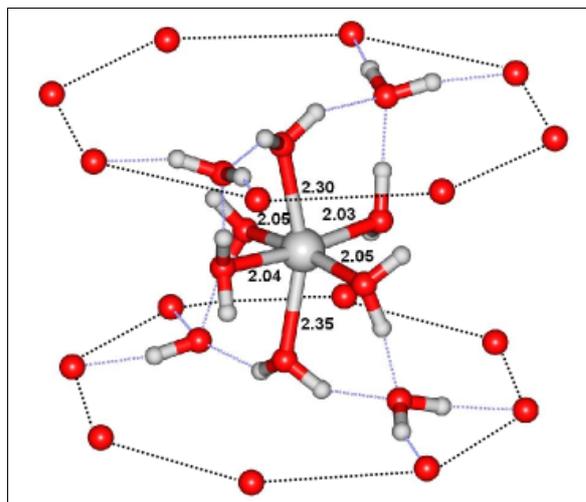


Рис. 4 – Структура соединения включения  $[(Cu(H_2O)_6]^{2+} \cdot 4H_2O)@CB[8]$ . Для более наглядного представления у СВ[8] показаны только порталные атомы кислорода

Каждые из двух аксиальных молекул  $H_2O$  аквакомплекса образуют водородные связи с другими молекулами  $H_2O$ , которые в свою очередь за счет двух водородных связей с порталными кислородными атомами обеспечивают тем самым фиксацию комплекса в полости кавитанда. Дополнительно каждая из четырех экваториальных молекул воды комплекса образует по одной водородной связи с четырьмя мостиковыми молекулами, что вносит дополнительную стабилизацию и способствует сохранению координационного числа 6 иона меди(II) в отличие от описанных выше результатов для СВ[6].

Таким образом, структуру гидратированного иона  $Cu(II)$  внутри СВ[8] можно представить формулой соединения включения  $\{[Cu(H_2O)_6]^{2+} \cdot 4H_2O\}@CB[8]$ . Формирование такой структуры в водном растворе можно описать уравнением:



Расчитанные термодинамические параметры этой реакции, полученные аналогично предыдущему разделу, составляют:  $\Delta H_{298}^\circ = -74,14$  ккал,  $\Delta S_{298}^\circ = 99,7$  кал/К,  $\Delta G_{298}^\circ = -103,84$  ккал на 1 моль каждого из исходных реагентов.

Таким образом, из полученных результатов следует, что внедрение гидратированного иона  $Cu(II)$  из раствора в полость СВ[8] характеризуется более отрицательным изменением энтальпии (процесс более экзотермический) по сравнению с СВ[6]. Это объясняется образованием в данном случае более разветвленной и, соответственно, более прочной сеткой водородных связей (см. рис. 1 и 2). При этом структура  $\{[Cu(H_2O)_6]^{2+} \cdot 4H_2O\}@CB[8]_{(p)}$  оказывается менее напряженной по сравнению с  $\{[Cu(H_2O)_4]^{2+} \cdot 2H_2O\}@CB[6]_{(p)}$ . Как видно из реакций (1) и (2), число молей деструктурированных молекул воды во второй реакции больше, чем в

первой (6 и 4), что приводит (наряду с другими возможными факторами) к более положительным значениям  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и более отрицательным значениям  $\Delta G^{\circ}_{298}$  для реакции с СВ[8] по сравнению с СВ[6].

### Заключение

Таким образом, по результатам работы можно сделать вывод, что встраивание гидратированных в водном растворе ионов меди(II) в полость кукурбитурилов возможно как в случае СВ[6], так и СВ[8], причем для СВ[8] эта реакция термодинамически более вероятна. В водном растворе ионов меди(II) в зависимости от условий синтеза данная реакция может являться реперной по отношению к реакциям комплексообразования и образования соединений включения с участием других лигандов, поскольку такие реакции будут иметь характер конкурентного замещения. Полученные в данной работе результаты в дальнейшем будут использованы нами для исследования реакций образования в полости кукурбит[п]урилов комплексов меди(II) с различными по природе лигандами, что представляется весьма актуальным в плане теоретического прогнозирования возможности целенаправленного синтеза новых соединений включения с заданными свойствами. Использованная методика моделирования может быть применена для исследования подобных реакций с участием комплексных ионов не только меди, но и других металлов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 11-03-00219-а)

### Литература

1. Т.В. Митькина, Д.Ю. Наумов, О.А. Герасько, Ф.М. Долгушин, К. Висент, Р. Юсар, М.Н. Соколов, В.П. Федин, *Известия АН. Серия химическая*, 11, 2414-2419 (2004).
2. E.A. Kimura, C.A. Dalimunte, A. Yamashita, R. Machida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 15, 1041-1043 (1985).
3. E. Kimura, Y. Kurogi, T. Takahashi, *Inorg. Chem.*, **30**, 22, 4117-4121 (1991).
4. M. Botta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3, 399-407 (2000).
5. L. Thunus, R. Lejeune, *Coord. Chem. Rev.*, **184**, 1, 125-155 (1999).
6. В.В. Баковец, В.А. Надолинный, С.Б. Эренбург, Ан.М. Кузнецов, И.П. Долговесова, *Журнал неорганической химии*, **55**, 12, 2011-2016 (2010).
7. А.Н. Маслий, Т.Н. Гришаева, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Журнал структурной химии*, **48**, 3, 565-569 (2007).
8. V.V. Vakovets, A.N. Masliy, A.M. Kuznetsov, *J. Phys. Chem.* **112**, 38, 12010-12013 (2008).
9. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Бутлеровские сообщения*, **13**, 2, 22-27 (2008).
10. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Журнал неорг. химии*, **55**, 10, 1689-1694 (2010).
11. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 18-25 (2010).
12. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 7-15 (2011).
13. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Бутлеровские сообщения*, **26**, 9, 1-13 (2011).
14. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 6, 23-29 (2012).
15. D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 151-156 (1997).
16. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996).
17. D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 116-120 (2005).
18. Gaussian 09, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X.Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2010.
19. S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **55**, 117-129 (1981).
20. S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **65**, 239-245 (1982).
21. M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 327-335 (1996).
22. B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5151-5158 (1997).
23. B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 10506-10517 (1997).
24. R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A.*, **103**, 9100-9108 (1999).
25. M. Cossi, V. Barone, M.A. Robb, *J. Chem. Phys.*, 111, 5295-5302 (1999).
26. R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 5631-5637 (2000).
27. M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2427-2435 (2000).
28. M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4708-4717 (2001).
29. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **114**, 5691-5701 (2001).
30. M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **117**, 43-54 (2002).
31. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.*, **24**, 669-681 (2003).
32. A.D. Berke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
33. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **37**, 785-789 (1988).
34. А.Н. Маслий, Т.Н. Гришаева, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Журнал структурной химии*, **50**, 4, 413-418 (2009).
35. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, 12, 394-401 (2010).

© А. Н. Маслий – канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, masliy@kstu.ru; Т. Н. Гришаева – канд. хим. наук, асс. той же кафедры, the\_sky@inbox.ru; В. В. Баковец – д-р хим. наук, главн. науч. сотр., Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, became@che.nsk.su; Ан. М. Кузнецов - д-р хим. наук, проф., зав. каф. неорганической химии КНИТУ, am\_kuznetsov@kstu.ru.