

УДК 541.49:541.64

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

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

Ключевые слова: теория функционала плотности, континуальная модель РСМ, кавитанд, кукурбит[n]урил, аминокомплекс Cu(II), соединение включения.

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

Key words: density functional theory, РСМ, cavitand, cucurbit[n]uril, Cu(II) amino complex, inclusion compound.

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

Введение

Важным направлением супрамолекулярной химии является изучение соединений включения типа «гость-хозяин», в которых в качестве «хозяина» выступают макроциклические молекулы. В последние годы помимо широко известных кавитандов, как краун-эфир, калликсарены и циклодекстрины, для синтеза соединений включения часто используются кукурбит[n]урилы. Семейство макроциклических 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) и попарно соединенных между собой двумя метиленовыми мостиками. Порталы кукурбит[n]урилов, образованные атомами кислорода карбонильных групп, обладают достаточно высоким отрицательным зарядом, что способствует образованию прочных связей с «гостевой» молекулой. Помимо этого кукурбит[n]урилы обладают уникальной совокупностью свойств: жесткая высокосимметричная структура, наличие гидрофобной полости достаточно крупных размеров, высокая термическая и химическая устойчивость.

В 2001 году исследовательской группой Кима впервые были получены соединения включения на основе комплексов Cu(II) и кукурбит[8]урила [1]. С этого времени наблюдается резкий скачок числа работ по синтезу соединений включения на основе гомологов кукурбит[n]урилов и различных комплексов переходных металлов [2-9]. Интерес к подобному роду соединений связан с рядом их полезных свойств. В частности, при включении в СВ[n] комплексов платины, палладия и золота, обладающих противораковым действием, значительно уменьшается токсичность этих препаратов для человеческого организма, однако их цитотоксичность при этом практически не изменяется [7-9]. Таким образом, использование макроциклов в качестве контейнера позволило запатентовать новые эффективные лекарственные препараты, ранее запрещен-

ные из-за высокой токсичности [10,11]. В работах [2-9] отмечается, что у включенных в полость СВ[n] металлокомплексов наблюдается изменение не только геометрии, но и термической стабильности, магнитных, электрохимических и фотохимических свойств, реакционной способности. Также в подобных соединениях включения у иона металла реализуется уникальное микроокружение, сходное с окружением в металлоферментах. Таким образом, соединения типа «гость-хозяин» на основе кукурбит[n]урилов и металлокомплексов перспективны для улавливания короткоживущих интермедиатов реакций, стабилизации неустойчивых степеней окисления металлов в комплексах, селективного молекулярного разделения смесей изомеров, растворения комплексов металла в реакционной массе. Все это с успехом может быть применено в биохимии, фармацевтике и катализе.

К сожалению, несмотря на многообещающие возможности применения соединений включения на основе кукурбит[n]урилов и металлокомплексов, синтез новых соединений всегда сопряжен с рядом сложностей. Разработка методики синтеза, установление структуры и изучение свойств получаемого соединения являются трудоемкими и ресурсоемкими процессами. В связи с этим экспериментаторы возлагают большие надежды на применение методов квантово-химического моделирования, которые хорошо зарекомендовали себя в качестве мощного инструмента для прогнозирования возможной структуры и свойств новых соединений. Ранее в ряде работ нами с помощью методов квантовой химии было изучено образование кукурбит[n]урилов [12-15] и встраивание в полость кукурбит[8]урила би- и тетраденантных комплексов никеля(II) и меди(II) [16-20]. Данное исследование является продолжением наших работ по изучению семейства кукурбит[n]урилов и соединений включения на их основе и посвящено изучению соединений

включения на основе комплекса тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и кукурбит[*n*]урилы ($n = 6$ и 8).

1. Методика исследования

Квантово-химические расчеты проводились с помощью высокоэффективного программного пакета PRIRODA [21] на уровне теории функционала плотности с использованием функционала версии PBE [22]. Для всех атомов использовался полный электронно-коррелированный TZ базисный набор [23], специально оптимизированный для функционала PBE, включающий в себя поляризационные атомные орбитали с диффузными компонентами гауссовых функций. Программный пакет PRIRODA был выбран как наиболее эффективный программный пакет для расчёта комплексных соединений и сложных химических систем согласно данным работ [24,25]. Системы с открытой электронной оболочкой рассчитывались в рамках неограниченной по спине 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 термодинамического 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 возможность проведения квантово-химических расчетов с учетом влияния растворителя, нами использовался следующий способ решения этой проблемы. При фиксированной геометрии частиц, участвующих в реакции, оптимизированной в газовой фазе с помощью программы PRIRODA, проводился расчет свободной энергии их гидратации с помощью программного пакета GAUSSIAN 09 [26] в рамках модели поляризуемого континуума PCM (Polarizable Continuum Model [27-35]) со статической диэлектрической проницаемостью $\epsilon=78,4$ (водный раствор). Эти расчеты проводились на уровне теории функционала плотности в версии B3LYP [36,37] с использованием стандартного атомного базисного набора 6-31G(d,p).

Энергия гидратации отдельной частицы рассчитывалась как разность ее полной энергии в водном растворе и полной энергии в газовой фазе. Полагалось, что термодинамические поправки к полной энергии частицы в газовой фазе и в растворе изменяются незначительно, а поэтому эта разность прибавлялась к полной энтальпии и полной свободной энергии Гиббса для получения соответствующих параметров с учётом сольватационных эффектов.

2. Результаты и обсуждение

Аммиачный комплекс меди(II) в растворе и в кристаллах имеет состав $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Оптимизированная структура этого комплекса, полученная с использованием программного пакета PRIRODA,

показана на рисунке 1. Как видно, комплекс имеет структуру с отклонением от плоско-квадратного окружения центрального атома атомами азота с длиной связи Cu-N, равной 2,07 Å, и валентным углом NCuN между противоположными атомами азота, равным 160°.

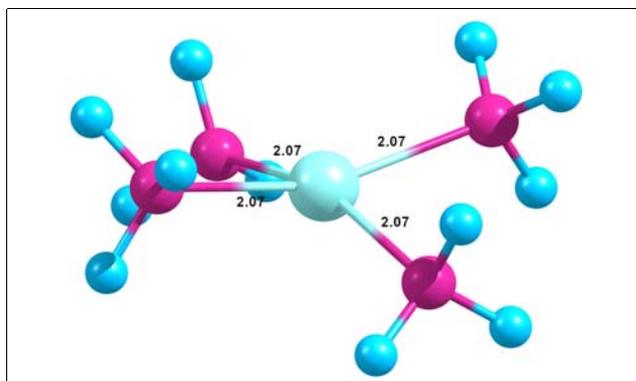


Рис. 1 – Структура аминоккомплекса меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (см. текст)

Поскольку в ходе синтеза раствор сначала насыщают ионами меди(II) добавлением в раствор сульфата меди (II), а лишь затем добавляют в реакционную смесь аммиак, то в ходе квантово-химического моделирования следует рассмотреть два возможных варианта формирования соединения включения. В первом случае следует учесть возможность встраивания в полость кавитанда непосредственно комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, во втором - предварительное встраивание в полость кавитанда ионов Cu^{2+} в виде аквакомплекса с последующим замещением молекул воды на молекулы аммиака. Встраивание аквакомплекса меди(II) в полость CB[6] или CB[8] было рассмотрено нами ранее в [20], и эти данные будут использованы в представленной работе.

2.1 Соединение включения на основе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и кавитанда CB[6]

На первом этапе была изучена возможность встраивания аминоккомплекса меди(II) в полость CB[6]. В качестве исходных рассматривались два различных положения комплекса в полости кавитанда, учитывая тот факт, что структура комплекса близка к плоско-квадратной. В обоих случаях атом меди помещался в геометрический центр полости кавитанда, а лиганды располагались либо в горизонтальной, либо в вертикальной плоскости относительно плоскостей порталов кукурбит[6]урилы (далее во всех случаях ориентация комплекса будет рассматриваться относительно плоскостей порталов кавитанда). После этого была выполнена полная оптимизация геометрических параметров этих соединений включения. Процесс оптимизации привёл обе задачи к одинаковым структурам, практически неотличимым ни по значению полной энергии, ни по геометрическим параметрам. Полученная оптимизированная структура показана на рисунке 2.

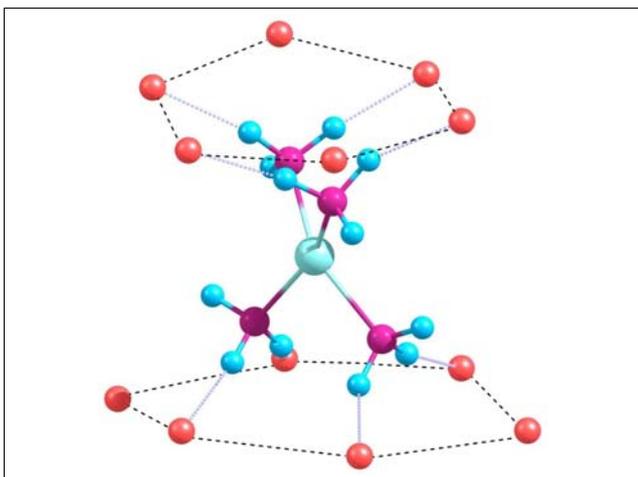
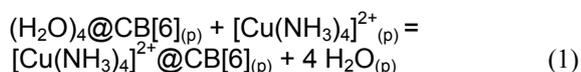


Рис. 2 – Структура соединения включения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}@\text{CB}[6]$. Для упрощения в $\text{CB}[6]$ показаны только порталные атомы кислорода

Как видно из рисунка, комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ располагается в полости кавитанда в вертикальной ориентации, а его структура близка к структуре изолированного комплекса. Так, длина связи Cu-N стала несколько короче (2,02 Å), а валентный угол N-Cu-N между атомами азота противоположных молекул аммиака уменьшился до 151°. При этом незначительно исказилась структура самого кукурбит[6]урилла: макроцикл, имеющий в исходном состоянии круглое сечение, под влиянием включенного комплекса приобрел овальную форму.

Каждая из четырех молекул аммиака в комплексе образует с порталными атомами кислорода по две водородные связи таким образом, что общее число водородных связей для комплекса становится равным восьми. На основе этого можно считать, что комплекс довольно прочно фиксируется в полости кавитанда.

Как было показано ранее в [38], в водном растворе во внутренней полости кукурбит[6]урилла молекулы воды с наибольшей вероятностью существуют в виде кластера из четырех молекул, поэтому процесс встраивания комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в полость $\text{CB}[6]$ можно рассматривать как реакцию замещения с вытеснением молекул воды из полости:

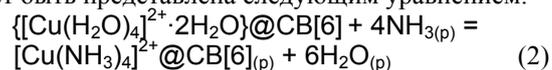


Согласно этому уравнению были рассчитаны изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса реакции. Следует отметить, что при расчете свободной энергии Гиббса в квантово-химических расчётах используются стандартные концентрации веществ, равные 1 моль/л, однако концентрация воды в самой воде, как известно, составляет 55,34 моль/л, в связи с чем к полученному значению изменения свободной энергии Гиббса следует внести поправку $\pm RT \ln[\text{H}_2\text{O}]^x$ (x – число молей воды в уравнении: знак «плюс», если молекулы H_2O фигурируют в правой части уравнения, и «минус», если в левой части). Так, в нашем случае эта поправка составляет +9,504 ккал на 4 моля H_2O (x=4). С учётом

этой поправки расчеты дают следующие значения термодинамических параметров реакции (1): $\Delta H^\circ_{298} = 29,73$ ккал, $\Delta S^\circ_{298} = 32,8$ ккал/К, $\Delta G^\circ_{298} = 19,96$ ккал в расчете на 1 моль комплекса.

Довольно существенное положительное значение ΔG°_{298} свидетельствуют о термодинамической невозможности самопроизвольного протекания реакции (1) в стандартных условиях. Используя уравнение Гиббса-Гельмгольца, нетрудно показать, что ΔG°_{298} изменяет свой знак на отрицательный при температуре выше 600 °С, что формально делает протекание данной реакции принципиально возможным. Однако, вполне очевидно, что в водных растворах такая температура является нереализуемой.

Рассмотрим процесс образования аминокомплекса меди(II) в полости $\text{CB}[6]$ по альтернативной схеме. Как было показано ранее в [20], в водных растворах в присутствии ионов Cu(II) и кукурбит[6]урилла возможно образование соединения включения состава $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}@\text{CB}[6]$. Можно допустить, что при введении в такой раствор аммиака молекулы NH_3 способны замещать молекулы H_2O в полости кавитанда. Тогда реакция образования аммиачного комплекса в полости $\text{CB}[6]$ может быть представлена следующим уравнением:



Используя расчетные результаты нашей предыдущей работы [20] и результаты расчета $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}@\text{CB}[6]_{(p)}$ с учетом поправок на концентрацию воды, описанных выше, можно получить термодинамические параметры реакции (2): $\Delta H^\circ_{298} = 6,43$ ккал, $\Delta S^\circ_{298} = 28,7$ ккал/К и $\Delta G^\circ_{298} = -2,12$ ккал в расчете на 1 моль исходного соединения включения (или на 4 моля аммиака). Отрицательное значение изменения свободной энергии ΔG°_{298} свидетельствует о принципиальной возможности протекания реакции в стандартных условиях. При этом в силу того, что $\Delta S^\circ_{298} > 0$, с ростом температуры термодинамическая вероятность реакции будет возрастать, приводя к увеличению выхода продукта.

2.2 Соединение включения на основе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и кавитанда $\text{CB}[8]$

По аналогичной схеме нами была оценена возможность образования соединения включения на основе аминоккомплекса меди(II) и кукурбит[8]урилла. Следует отметить, что объём полости кукурбит[8]урилла почти вдвое больше, чем кукурбит[6]урилла, поэтому ни аква-, ни аминоккомплексы меди(II) не могут фиксироваться в полости $\text{CB}[8]$ без участия дополнительных молекул воды с образованием водородных связей, как это было показано ранее для других подобных соединений включения [14-20]. С учётом такой специфики нами был рассмотрен ряд возможных ориентаций комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в полости кавитанда относительно плоскости его порталов с включением в ближайшее окружение комплекса несколько молекул воды. В результате оптимизации было получено несколько

структур, отличающихся ориентацией комплекса в полости и числом закрепляющих его молекул воды. Из этих структур энергетически наиболее выгодными оказались две структуры, представленные на рисунке 3. Стоит отметить, что эти близкие по энергии структуры характеризуются значительным выигрышем в энергии от остальных рассмотренных нами вариантов структур включения комплекса в СВ[8].

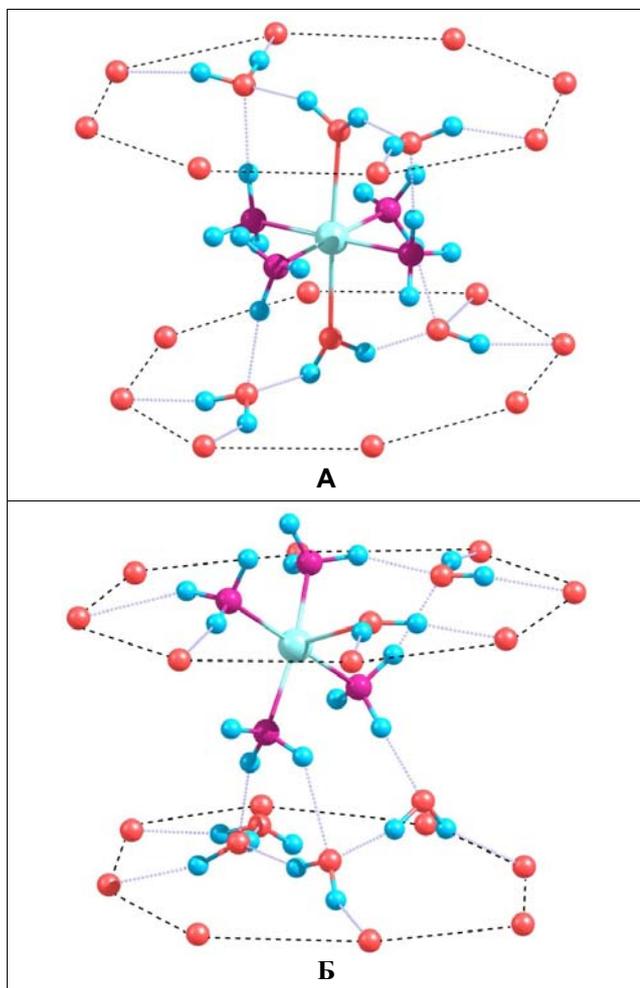


Рис. 3 – Структура соединения включения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O} @ \text{CB}[8]$: А – горизонтальная ориентация параллельная плоскости порталов, Б – вертикальная ориентация, перпендикулярная плоскости порталов. Для упрощения в СВ[8] показаны только порталные атомы кислорода

Как видно из рисунка 3А, аминокомплекс меди(II) свободно размещается в полости СВ[8] в горизонтальном положении параллельно плоскостям порталов и закрепляется в полости при помощи шести молекул воды (по три молекулы на каждом портале). При этом две молекулы воды выполняют роль аксиальных лигандов комплекса с расстоянием $R(\text{Cu}-\text{O})=2,42 \text{ \AA}$. В экваториальной же плоскости атомы азота молекул аммиака практически лежат в одной плоскости, образуя почти правильный квадрат с расстоянием $R(\text{Cu}-\text{N})=2,07 \text{ \AA}$. Аксиальные молекулы воды образуют две водородные связи с молекулами воды, которые, в свою очередь, имеют

по две водородные связи с порталными кислородными атомами в СВ[8]. Аммиачные лиганды также связаны водородными связями с этими молекулами воды. Каждый лиганд образует по одной водородной связи. Образованная таким образом сетка водородных связей фиксирует комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в полости кавитанда.

Как видно из рисунка 3Б, в вертикальном положении, то есть почти перпендикулярно плоскостям порталов, аминокомплекс удерживается в полости также при помощи шести молекул воды, при этом четыре их них располагаются в области одного портала, а две другие – второго. В этом случае центральный атом меди уже не находится в центре кукурбит[8]урилы, а сдвинут ближе к одному из порталов. Структура самого аминокомплекса меди(II) оказывается промежуточной между структурой комплекса на рис.3А и структурой изолированного комплекса (рис.1). Следует заметить, что в данном случае координационное число меди оказывается равным пяти, поскольку только одна молекула воды связана с атомом меди (расстояние $R(\text{Cu}-\text{O})=2,38 \text{ \AA}$). Следует также отметить, что два аммиачных лиганда несколько выходят из полости портала СВ[8] поскольку образуют водородные связи с атомами кислорода в портале. Расстояния $R(\text{Cu}-\text{N})$ в комплексе составляют $2,07 \text{ \AA}$, углы между противоположными атомами азота неодинаковы: один из них равен 177° , второй – 165° .

Рассмотрим термодинамическую возможность непосредственного включения аминокомплекса меди(II) в водном растворе в полость СВ[8]. Как было ранее показано в [39], в полости СВ[8] вода структурируется с образованием водномолекулярного кластера из десяти молекул, что может быть описано соединением включения состава $(\text{H}_2\text{O})_{10} @ \text{CB}[8]$. Тогда образование структур, показанных на рисунках 3А и 3Б можно представить следующей реакцией:



С учётом поправок, описанных в предыдущем разделе, получим следующие значения термодинамических параметров: $\Delta H^\circ_{298} = -46,29 \text{ ккал}$, $\Delta S^\circ_{298} = 71,7 \text{ кал/К}$, $\Delta G^\circ_{298} = -67,67 \text{ ккал}$ для горизонтальной ориентации комплекса и $\Delta H^\circ_{298} = -52,53 \text{ ккал}$, $\Delta S^\circ_{298} = 63,42 \text{ кал/К}$, $\Delta G^\circ_{298} = -71,43 \text{ ккал}$ для вертикальной ориентации в расчете на 1 моль исходного комплекса.

Рассмотрим протекание реакции с образованием аминокомплекса меди(II) в полости кукурбит[8]урилы. Как было показано в [20], соединение включения с участием СВ[8], аквакомплекса меди(II) и молекул воды имеет состав $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\} @ \text{CB}[8]$. В результате замещения молекул воды молекулами аммиака может образоваться аминокомплекс как в вертикальной, так и в горизонтальной ориентации. В обоих случаях полный процесс описывается одной и той же реакцией:



Проведённый расчёт термодинамических параметров дал следующие результаты: $\Delta H^\circ_{298} = -16,65$ ккал, $\Delta S^\circ_{298} = -22,4$ кал/К, $\Delta G^\circ_{298} = -9,97$ ккал для горизонтальной и $\Delta H^\circ_{298} = -21,89$ ккал, $\Delta S^\circ_{298} = -27,39$ кал/К, $\Delta G^\circ_{298} = -13,73$ ккал для вертикальной ориентации комплекса в расчете на 4 моля аммиака.

Заключение

Из проведённых расчётов можно сделать следующие выводы. Непосредственное самопроизвольное встраивание аминокомплекса меди(II) из водного раствора в полость СВ[6] термодинамически невозможно. Термодинамически разрешенным оказывается процесс формирования аминокомплекса меди(II) внутри СВ[6] по схеме, когда молекулы аммиака в водном растворе замещают молекулы воды аквакомплекса, предсуществующего в полости кавитанда. При этом в силу положительного значения ΔS°_{298} с ростом температуры термодинамическая вероятность реакции должна возрастать, приводя к увеличению выхода продукта.

В случае СВ[8] непосредственное самопроизвольное встраивание аминокомплексов меди(II) в полость кавитанда термодинамически возможно и весьма выгодно, о чем свидетельствуют высокие отрицательные значения ΔG°_{298} . Следует отметить, что при низких температурах более вероятно фиксирование металлокомплекса в вертикальной ориентации (рис. 3Б.), а с повышением температуры преимущественным будет положение комплекса в горизонтальной ориентации (рис. 3А). Этому способствует энтропийный фактор реакций.

Как показали расчёты, в случае СВ[8] возможно также замещение молекулами аммиака молекул воды во внутренней координационной сфере предсуществующего внутри кавитанда аквакомплекса, но изменение энергии Гиббса в этом случае значительно меньше. Здесь, как и в предыдущем случае, при более низких температурах следует ожидать образования соединений включения с вертикальной ориентацией металлокомплекса, а при высоких — с горизонтальной.

Существенные количественные и качественные различия рассмотренного процесса образования соединений включения на основе СВ[6] и СВ[8] вполне объяснимы различиями в размерах их внутренней полости: больший по размеру СВ[8] делает структуры соединений включения стерически менее затрудненными, а присутствие в его полости большего числа молекул воды способствует дополнительной фиксации аминокомплекса за счет сетки водородных связей.

Полученные в работе результаты могут быть использованы экспериментаторами для целенаправленного синтеза соединений включения на основе аминокомплексов меди и кукурбит[n]урилов. Используемая 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. S.-Y. Kim, I-S. Jung, E. Lee, J. Kim, S. Sakamoto, K. Yanaguchi, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 11, 2119-2121 (2001).
2. А.А. Трипольская, Е.А. Майничева, О.А. Герасько, Д.Ю. Наумов, В.П. Федин, *Журнал структурной химии*, **48**, 3, 588-592,
3. А.А. Трипольская, О.А. Герасько, Д.Ю. Наумов, В.П. Федин, *Журнал структурной химии*, **48**, 5, 1006-1010 (2007).
4. Т.В. Митькина, Д.Ю. Наумов, О.А. Герасько, Д.М. Долгушин, К. Висент, Р. Юсар, М.Н. Соколов, В.П. Федин, *Известия АН. Серия химическая*, **11**, 2414-2419 (2004).
5. T.V. Mitkina, M.N. Sokolov, D.Y. Naumov, N.V. Kuratieva, O.A. Gerasko, V.P. Fedin, *Inorg. Chem.*, **45**, 17, 6950-6955 (2006).
6. T.V. Mitkina, N.F. Zakharchuk, D.Y. Naumov, O.A. Gerasko, D. Fenske, V.P. Fedin, *Inorg. Chem.*, **47**, 15, 6748-6755 (2008).
7. M.S. Bali, D.P. Buck, A.J. Coe, A.I. Day, J.G. Collins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5337-5344 (2006).
8. N.J. Wheate, A.I. Day, R.J. Blanch, A.P. Arnold, C. Cullinane, J.G. Collins, *Chem. Commun.*, 1424-1425 (2004).
9. N.J. Wheate, D.P. Buck, A.I. Day, G. Collins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 451-458 (2006).
10. K. Kim, Y.J. Jeon, S.-Y. Kim, Y.H. Ko, *Postech Foundation, S. Korea, PCT Int. Appl.*, **42** (2002).
11. N.J. Wheate, A.I. Day, R.J. Blanch, J.G. Collins, *UNISEARCH Limited, Australia, PCT Int. Appl.*, **63** (2005).
12. А.Н. Маслий, Т.Н. Гришаева, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Журнал структурной химии*, **48**, 3, 565-569 (2007).
13. V.V. Bakovets, A.N. Masliy, A.M. Kuznetsov, *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 38, 12010-12013 (2008).
14. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Бутлеровские сообщения*, **13**, 2, 22-27 (2008).
15. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Журнал неорганической химии*, **55**, 10, 1689-1694 (2010).
16. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 18-25 (2010).
17. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, **6**, 7-15 (2011).
18. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Бутлеровские сообщения*, **26**, 9, 1-13 (2011).
19. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, **6**, 23-29 (2012).
20. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 13, 28-32 (2013)
21. D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 151-156 (1997).
22. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996).
23. D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 116-120 (2005).
24. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 12, 7-11 (2012).
25. А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 8, 29-33 (2013).
26. 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.
27. S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **55**, 117-129 (1981).
28. S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **65**, 239-245 (1982).
29. M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 327-335 (1996).
30. B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5151-5158 (1997).
31. B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 10506-10517 (1997).
32. R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A.*, **103**, 9100-9108 (1999).
33. M. Cossi, V. Barone, M.A. Robb, *J. Chem. Phys.*, **111**, 5295-5302 (1999).
34. R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 5631-5637 (2000).
35. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.*, **24**, 669-681 (2003).
36. A.D. Berke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
37. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **37**, 785-789 (1988).
38. А.Н. Маслий, Т.Н. Гришаева, А.М. Кузнецов, В.В. Баковец, *Журнал структурной химии*, **50**, 4, 413-418 (2009).
39. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, В.В. Баковец, А.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, becambe@che.nsk.su; **Ан. М. Кузнецов** - д-р хим. наук, проф., зав. каф. неорганической химии КНИТУ, am_kuznetsov@kstu.ru.