

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

## РАСЧЕТЫ В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ НА ЯДРАХ $^{13}\text{C}$ И $^1\text{H}$ В МОЛЕКУЛЕ ИБУПРОФЕНА: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ФУНКЦИОНАЛА И АТОМНОГО БАЗИСНОГО НАБОРА

*Ключевые слова:* методы функционала плотности, ибупрофен,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  химические сдвиги.

*В рамках теории функционала плотности с использованием нескольких функционалов и атомных базисных наборов проведены расчеты химических сдвигов на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  в молекуле ибупрофена. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными ЯМР.*

*Key words:* density functional methods, ibuprofen,  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  chemical shifts.

*Within the density functional theory using several functionals and atomic basis sets, the calculations of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  chemical shifts in ibuprofen have been performed. Obtained results are compared with available experimental NMR data.*

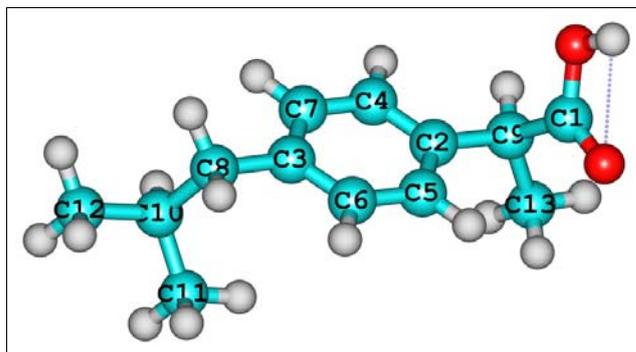
### Введение

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) являются мощным инструментом химиков в исследовании структуры широкого круга химических соединений [1-5]. Такие параметры спектров, как константы ядерного магнитного экранирования и зависящие от них химические сдвиги на отдельных ядрах ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и др.), могут быть рассчитаны в рамках методов квантовой химии, что очень важно для моделирования и прогноза новых молекулярных структур. Особенно это важно для бурно развивающейся на сегодняшний день супрамолекулярной химии, изучающей большие молекулярные системы, образующиеся по механизму “гость-хозяин” [6-19].

Наряду с обычными химическими сдвигами значительный интерес представляют так называемые не зависящие от ядер химические сдвиги (nucleus-independent chemical shifts или NICS), предложенные Шлейером и сотр. [20,21]. В этом случае рассчитываются абсолютные константы магнитного экранирования не на ядрах, а в центрах колец (например, углеводородных) с помощью квантово-химических методов. Если сопоставить их с обычными химическими сдвигами в спектрах ЯМР, то знаки NICS принимаются обратными. В теоретическом плане они используются как эффективный зонд на ароматичность: отрицательные NICS означают ароматичность, а положительные – антиароматичность. Примеры квантово-химических расчетов NICS для ряда типичных углеводородных колец приведены в [20], а в работе [22] рассчитаны NICS для исследования ароматичности хлорированных фуллеренов.

Вполне очевидно, что большое значение имеет выбор надежного метода квантово-химического расчета и атомного базиса для сопоставления экспериментальных и теоретических результатов. Именно такая задача была поставлена нами в данной работе. В качестве молекулы для квантово-химических расчетов химических сдвигов на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  нами была выбрана молекула ибупрофена по той причине, что в ней имеются атомы углерода с различным локальным

окружением (ароматический, алифатический и кислотный). Ибупрофен известен как лекарственное средство, нестероидный противовоспалительный препарат из группы производных пропионовой кислоты, который обладает болеутоляющим и жаропонижающим действием. Как химическое вещество, он представляет собой белый кристаллический порошок, практически нерастворимый в воде, но хорошо растворимый в органических растворителях, например, в этаноле. Кристаллический ибупрофен имеет кислотную форму (IBU-A) и форму натриевой соли (IBU-S), которая является рацемической смесью R- и S-энантиомеров. В работе [23] приведены для обеих форм ибупрофена экспериментальные спектры твердотельного ЯМР высокого разрешения и химические сдвиги на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , которые использованы нами для сравнения с теоретически рассчитанными значениями. В своих расчетах мы ограничились рассмотрением только кислотной формы IBU-A, молекула которой показана на рисунке 1.



**Рис. 1** – Структура молекулы ибупрофена. Атомы углерода пронумерованы в порядке убывания их химических сдвигов  $\delta(^{13}\text{C})$

### Методика исследования

Квантово-химические расчеты химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  проводились с помощью программного пакета GAUSSIAN09 [24] с применением калибровочно-инвариантных атомных

орбиталей (GIAO) в рамках теории функционала плотности в трех версиях функционала: B3LYP (гибридный обменный трехпараметрический функционал Бекке [25] и нелокальный корреляционный функционал Ли, Янга и Парра [26]), обменно-корреляционный функционал PBE [27], а также гибридный функционал  $\omega$ B97X, включающий дальнедействующие поправки [28].

В качестве атомных базисов использовались стандартные двухкратно и трехкратно валентно-расщепленные базисы Попла (6-31G(d) и 6-311G(d)), а также их варианты, дополненные диффузными гауссовыми функциями и различными поляризационными орбиталями [24], электронно-коррелированный базисный набор Даннинга (DZ-уровень) aug-cc-pvdz, включающий диффузные примитивные гауссианы [29], а также трехкратно валентно-расщепленный базис TZVP Алрича и сотр. [30]. Наш выбор этих базисных наборов основан на следующих соображениях. Так, применение валентно-расщепленных базисов дает хорошие результаты в расчетах электронных статических поляризуемостей молекул, например, ферроценов и кобальтоценов [31], электронно-коррелированные атомные базисы aug-cc-pvdz – в расчетах сольватационных параметров [32-35], а базисы Алрича хорошо зарекомендовали себя в расчетах молекулярных магнитных характеристик (см., например, [36-39]).

Квантово-химические расчеты проводились с полной оптимизацией молекулярной геометрии. Поскольку в работе [23] не указан эталон, относительно которого измерялись химические сдвиги, мы использовали в качестве такового тетраметилсилан  $S(CH_3)_4$ , который обычно принято использовать при измерении химических сдвигов для нерастворимых в воде соединений, каким является ибупрофен. В качестве химических сдвигов трех метильных атомов водорода принимались их усредненные значения.

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены результаты расчетов химических сдвигов  $\delta(^{13}C)$ , полученные на уровне B3LYP с применением целого ряда двухкратно и трехкратно валентно-расщепленных базисов для структуры оптимизированной структуры ибупрофена (рисунок). Как видно, вполне удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных значений  $\delta(^{13}C)$  наблюдается на уровне B3LYP/6-311+G(d,p) и выше. При этом учет диффузных гауссовых функций на атомах H практически не влияет на результаты расчетов. Более заметные различия между теорией и экспериментом имеют место для метильных атомов углерода C11, C12 и C13. Поскольку метильные группы способны практически безбарьерно вращаться вокруг связей C-C, то в кристаллическом ибупрофене они могут довольно легко подстраиваться под влияние кристаллического окружения. Так как экспериментальные данные относятся к кристаллическому ибупрофену, а расчеты выполнены для газофазной молекулы, то

указанные выше различия можно в определенной степени объяснить эффектами кристаллической упаковки. В таблице 1 значения, наиболее близкие к экспериментальным, выделены жирным шрифтом. Видно, что не наблюдается общей закономерности улучшения результатов  $\delta(^{13}C)$  для всех углеродных атомов по мере расширения атомного базиса, и вполне удовлетворительные результаты, как уже отмечалось, получаются на уровне B3LYP/6-311+G(d,p) и выше. Без учета результатов для метильных атомов C относительная погрешность в расчете  $\delta(^{13}C)$  составляет около 4 % и менее.

В таблице 2 приведены результаты расчетов  $\delta(^{13}C)$ , полученные при использовании трех различных функционалов плотности (B3LYP, PBE и  $\omega$ B97X) и двух атомных базисов (aug-cc-pvdz и 6-311++G(d,p)). В этом случае теоретические результаты в целом также оказываются удовлетворительными и не сильно зависящими от типа функционала и атомного базиса. Из сравнения результатов можно видеть, что несколько более лучшее согласие теории и эксперимента наблюдается при использовании атомного базиса TZVP [30], который, как уже отмечалось выше, довольно хорошо описывает делокализацию электронной плотности в молекулярных системах. По-видимому, это свойство оказывается важным при описании электронной плотности в ближайшем окружении атома и, соответственно, эффектов магнитного экранирования. Что касается типа функционала, то с небольшим преимуществом выделяется функционал  $\omega$ B97X [28], учитывающий поправки на дальнедействующие взаимодействия. Рассчитанные в рамках тех же комбинаций функционал/базис химические сдвиги  $\delta(^1H)$  на ядрах атомов водорода приведены в таблице 3. Полученные значения отличаются между собой столь незначительно, что их можно считать практически одинаковыми независимо от функционала и атомного базиса с учетом возможного влияния кристаллической упаковки (см. выше). В целом (за некоторым исключением) наблюдается прекрасное согласие теории и эксперимента. В то время как для атомов H(C12) и H(C13) рассчитанные значения  $\delta(^1H)$  практически совпадают с экспериментальными, для атома H(C11) наблюдаются более заметные различия, что, по-видимому, можно объяснить возможным особым локальным окружением метильной группы атома C11 в кристаллической упаковке.

Таблица 1 - Химические сдвиги  $\delta(^{13}\text{C})$  (в миллионных долях) в молекуле ибупрофена (рис. 1), рассчитанные методом функционала плотности B3LYP с использованием различных валентно-расщепленных атомных базисов

N	Функционал/базис	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
1	B3LYP/6-31G(d)	159,0	125,7	128,6	116,8	113,4	118,1	116,2	39,6	39,7	28,7	18,6	14,3	<b>16,2</b>
2	B3LYP/6-31G(d,p)	161,2	127,9	130,7	118,9	114,7	119,5	117,6	40,5	41,0	29,8	18,9	14,6	16,4
3	B3LYP/6-31+G(d,p)	166,0	131,9	134,5	120,1	116,7	121,9	119,6	43,3	43,4	<b>32,5</b>	20,4	16,1	18,0
4	B3LYP/6-31++G(d,p)	165,4	131,3	133,9	119,6	116,3	121,4	119,4	42,7	43,1	32,3	20,0	15,6	17,5
5	B3LYP/6-311G(d)	176,3	141,3	<b>143,9</b>	128,8	125,7	<b>130,2</b>	128,3	44,5	<b>44,3</b>	34,2	20,9	16,5	18,3
6	B3LYP/6-311G(d,p)	176,0	141,8	144,0	129,6	126,5	130,9	129,1	44,9	44,6	34,2	20,9	16,5	18,3
7	B3LYP/6-311+G(d,p)	178,3	141,8	144,8	130,1	127,0	131,5	129,7	45,2	45,3	34,4	21,2	16,7	17,6
8	B3LYP/6-311++G(d,p)	178,4	142,0	144,9	130,2	127,1	131,7	129,8	45,3	45,4	34,5	21,2	16,8	17,6
9	B3LYP/6-311+G(2d,p)	178,8	<b>141,1</b>	144,3	129,2	126,3	130,7	128,9	44,6	45,0	34,1	20,5	16,1	17,8
10	B3LYP/6-311++G(2d,p)	178,4	141,4	144,5	129,2	126,4	131,0	129,0	44,8	45,1	34,2	20,7	16,2	17,9
11	B3LYP/6-311+G(2d,2p)	178,5	<b>141,1</b>	144,4	129,5	126,6	131,0	129,2	45,0	45,2	34,1	20,8	16,2	18,0
12	B3LYP/6-311++G(2d,2p)	178,5	141,6	144,5	129,4	126,6	131,0	129,1	45,0	45,2	34,1	20,8	16,2	18,0
13	B3LYP/6-311+G(df,pd)	178,6	141,8	144,8	130,4	127,3	131,8	129,9	45,5	45,5	34,5	21,5	17,0	18,6
14	B3LYP/6-311++G(df,pd)	178,6	142,1	144,9	<b>130,6</b>	127,4	132,1	<b>130,0</b>	45,7	45,7	34,7	<b>21,6</b>	<b>17,2</b>	18,8
15	B3LYP/6-311+G(2df,pd)	178,6	140,7	144,2	129,5	126,6	131,1	129,2	44,6	44,8	33,8	20,5	16,1	17,8
16	B3LYP/6-311++G(2df,pd)	178,7	<b>141,1</b>	144,3	129,5	<b>126,7</b>	131,3	129,3	44,8	44,9	33,8	20,8	16,4	18,0
17	B3LYP/6-311+G(3d,2p)	178,7	141,9	144,9	129,9	126,8	131,5	129,6	<b>45,8</b>	45,4	34,6	21,2	16,7	18,5
18	B3LYP/6-311++G(3d,2p)	178,7	141,6	144,9	129,8	126,8	131,5	129,5	45,3	45,3	34,6	21,1	16,6	18,4
19	B3LYP/6-311+G(3df,2p)	<b>179,1</b>	142,1	145,1	130,0	126,8	131,6	129,7	45,7	45,4	34,5	21,5	17,0	18,7
20	B3LYP/6-311++G(3df,2p)	<b>179,1</b>	142,1	145,1	130,0	126,8	131,6	129,7	45,7	45,3	34,6	21,5	17,0	18,7
21	B3LYP/6-311+G(3d,3p)	<b>179,1</b>	142,1	145,0	130,0	126,8	131,6	129,7	45,4	45,5	34,8	21,2	16,8	18,5
22	B3LYP/6-311++G(3d,3p)	179,0	142,0	145,0	129,9	126,8	131,6	129,6	45,3	45,4	34,8	21,2	16,7	18,4
	Эксперимент	183,2	137,2	142,0	132,3	126,7	129,0	130,8	46,0	44,2	32,6	25,1	22,0	15,4

Таблица 2 - Химические сдвиги  $\delta(^{13}\text{C})$  (в миллионных долях) в молекуле ибупрофена (рис. 2), рассчитанные в рамках теории функционала плотности с использованием трех типов функционала и трех атомных базисов

N	Функционал/базис	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
1	B3LYP/aug-cc-pvdz	172,0	136,1	138,9	122,9	120,2	124,0	122,1	44,7	<b>44,3</b>	35,2	20,4	15,6	18,0
2	PBE/aug-cc-pvdz	169,0	133,3	135,4	120,5	117,6	121,9	119,9	45,4	44,4	35,2	20,2	15,3	17,6
3	$\omega$ B97X/aug-cc-pvdz	172,9	<b>136,9</b>	139,6	125,3	122,2	126,3	124,6	43,0	42,1	<b>31,7</b>	20,1	16,2	17,4
4	B3LYP/6-311++G(d,p)	178,4	142,0	144,9	130,2	127,1	131,7	129,8	45,3	45,4	34,5	<b>21,2</b>	16,8	17,6
5	PBE/6-311++G(d,p)	173,6	138,6	140,8	127,5	123,8	128,8	126,7	46,3	45,5	34,8	21,1	16,6	17,5
6	$\omega$ B97X/6-311++G(d,p)	177,1	141,5	144,5	131,5	128,2	132,7	130,5	43,5	42,7	30,6	20,9	<b>17,2</b>	<b>17,0</b>
7	B3LYP/TZVP	178,8	142,3	145,2	130,4	<b>126,9</b>	131,4	129,1	44,9	44,8	33,9	20,8	16,4	17,3
8	PBE/TZVP	175,7	139,5	<b>141,7</b>	127,5	123,8	<b>128,9</b>	126,3	<b>45,8</b>	45,0	34,3	20,6	16,2	17,3
9	$\omega$ B97X/TZVP	<b>179,3</b>	142,4	145,7	<b>132,2</b>	128,8	133,4	<b>130,9</b>	43,3	42,1	30,1	20,7	17,0	<b>17,0</b>
	Эксперимент	183,2	137,2	142,0	132,3	126,7	129,0	130,8	46,0	44,2	32,6	25,1	22,0	15,4

Таблица 3 - Химические сдвиги  $\delta(^1\text{H})$  (в миллионных долях) в молекуле ибупрофена (рис. 1), рассчитанные в рамках теории функционала плотности с использованием трех типов функционала и трех атомных базисов

N	Функционал/базис	H(C4)	H(C5)	H(C6)	H(C7)	H(C8)	H(C9)	H(C10)	H(C11)	H(C12)	H(C13)
1	B3LYP/aug-cc-pvdz	7,1	7,4	7,0	7,1	1,7/2,6	3,3	1,4	0,4	0,8	1,1
2	PBE/aug-cc-pvdz	7,0	7,3	6,9	7,0	1,7/2,6	3,5	1,5	0,4	0,8	1,1
3	$\omega$ B97X/aug-cc-pvdz	7,2	7,5	7,1	7,2	1,7/2,5	3,3	1,2	0,3	0,9	1,1
4	B3LYP/6-311++G(d,p)	7,2	7,4	7,1	7,1	1,8/2,7	3,4	1,5	0,5	0,9	1,2
5	PBE/6-311++G(d,p)	7,1	7,4	7,0	7,0	1,8/2,7	3,5	1,6	0,5	0,9	1,2
6	$\omega$ B97X/6-311++G(d,p)	7,3	7,6	7,2	7,3	1,8/2,6	3,3	1,4	0,5	0,9	1,2
7	B3LYP/TZVP	7,1	7,3	7,0	7,1	1,7/2,6	3,3	1,5	0,5	0,8	1,1
8	PBE/TZVP	7,0	7,3	6,9	7,0	1,7/2,7	3,4	1,7	0,4	0,8	1,1
9	$\omega$ B97X/TZVP	7,2	7,5	7,2	7,2	1,7/2,6	3,2	1,4	0,5	0,8	1,2
	Эксперимент	7,6	8,5	6,5	6,6	2,1/2,7	2,6	1,8	1,2	1,1	1,0

## Заклучение

Квантово-химические расчеты химических сдвигов на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  молекулы ибупрофена в газовой фазе с применением калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) в рамках теории функционала плотности в трех версиях функционала (B3LYP, PBE и  $\omega$ B97X) и с использованием валентно-расщепленных атомных базисов 6-31G(d) и 6-311G(d), дополненных диффузными гауссовыми функциями и набором поляризационных орбиталей, электронно-коррелированного базиса aug-cc-pvdz, а также трехкратно валентно-расщепленного базиса TZVP, дают следующие результаты. Для валентно-расщепленных атомных базисов в комбинации с широко используемым функционалом B3LYP вполне удовлетворительное согласие теории эксперимента наблюдается для уровня B3LYP/6-311+G(d,p) и выше. Среди использованных атомных базисов несколько более близкие к экспериментальным значениям химических сдвигов дает базис TZVP, а из использованных функционалов – функционал  $\omega$ B97X, учитывающий дальнедействующие поправки. Таким образом, расчетный уровень  $\omega$ B97X/TZVP можно рекомендовать с некоторым преимуществом для квантово-химических расчетов химических сдвигов на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  в молекулах с ароматическими, алифатическими и кислотными атомами углерода.

## Литература

1. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация ядер и электронов. - М., Наука, 1974, 246 с.
2. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980. 504 с.
3. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.
4. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 269 с.
5. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. 401 с.
6. Buschmann H.-J., Wego A., Zielesny A., Schollmeyer E. *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* 2006. V.54. P.241-246.
7. Pinjari R.V., Gejji S.P. *J. Phys. Chem., A.* 2008. V.112. P.12679-12686.
8. Pinjari R.V., Gejji S.P. *J. Phys. Chem., A.* 2009. V.113. P.1368-1376.
9. Cobre V.V., Pinjari R.V., Gejji S.P. *J. Phys. Chem., A.* 2010. V.114. P.4464-4470.
10. Venkataramanan N.S., Suvitha A.,† Mizuseki H., Kawazoe Y. *J. Phys. Chem., B.* 2012. V.116. P.14029-14039.
11. Bakovets V.V., Masliy A.N., Kuznetsov A.M. *J. Phys. Chem. B.* 2008. T.112. №38. C.12010-12013.
12. Маслий А.Н., Гришаева Т.Н., Кузнецов А.М., Баковец В.В. *Журнал структурной химии.* 2009. Т.50. №3. С.413-418.
13. Podyachev S.N., Gubaidullin A.T., Syakaev V.V., Sudakova S.N., Masliy A.N., Saifina A.F., Burmakina N.E., Kuznetsov An.M., Shagidullin R.R., Avvakumova L.V., Kononov A.I. *J. Mol. Str.* 2010. T.967. №1-3. С.72-79.
14. Masliy A.N., Grishaeva T.N., Kuznetsov A.M., Bakovets V.V. *Journal of Structural Chemistry.* 2007. T.48. №3. C.552-557.
15. Маслий А.Н., Гришаева Т.Н., Кузнецов А.М., Баковец В.В. *Журнал структурной химии.* 2007. Т.48. №3. С.565-569.
16. Маслий А.Н., Гришаева Т.Н., Кузнецов А.М., Баковец В.В. *Журнал структурной химии.* 2009. Т.50. №3. С.413-418.
17. Гришаева Т.Н., Маслий А.Н., Баковец В.В., Кузнецов А.М. *Вестник Казанского технологического университета.* 2010. № 9. С. 17-25.
18. Гришаева Т.Н., Маслий А.Н., Баковец В.В., Кузнецов А.М. *Вестник Казанского технологического университета.* 2011. № 6. С. 7-15.
19. Гришаева Т.Н., Маслий А.Н., Баковец В.В., Кузнецов А.М. *Журнал неорганической химии.* 2010. Т.55. №10. С.1689-1694.
20. Schleyer P.v.R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N.J.R.v.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V.118. P.6317-6318.
21. Chen Z., Wannere C.S., Cominboeuf C., Puchta R., Schleyer P.v.R., *Chem. Rev.* 2005. V.10. P.3842-3888.
22. Shen H., Xie H., Wang D., Zhai Y., *Comp. Theor. Chem.* 2011. V.967. P.206-210.
23. M.Geppi, S. Guccione, G.Mollica, R. Pignatello, C.A.Veracini. *Pharmaceutical Research.* 2005. V.22. N9. P.1544-1555.
24. 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.Regga, 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.
25. Becke A.J. *Chem. Phys.*, 1993. V.98. P.5648-5652.
26. Lee C., Yang W., Parr R.G. *Phys. Rev.*, B. 1988. V.37. P.785-789.
27. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* 1996. V.77. P.3855-3868.
28. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2008. V.128. P.84-106.
29. Dunning T.H., Jr., *J. Chem. Phys.* 1989. V.90. P.1007-1023.
30. Schafer A., Horn H., Ahlrichs R, *J. Chem. Phys.* 1992.V.97. P.2571-2577.
31. Кузнецов А.М., Маслий А.Н., Кришталик Л.И. *Электрохимия.* 2008. Т.44. №1. С.39-47.
32. Кузнецов А.М., Маслий А.Н., Шапник М.С. *Электрохимия.* 2000. Т. 36. С. 1477.
33. Liu H., Kuznetsov A.M., Masliy A.N., Ferguson J.F., Korshin G.V. *Environmental Science and Technology.* 2012. T.46. №3. С.1430-1438.
34. Маслий А.Н., Кузнецов А.М., Коршин Г.В. *Вестник Казанского технологического университета.* 2012. Т.15. №15. С.7-11.

35. Kuznetsov A.M., Masliy A.N., German E.D., Korshin G.V. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. Т.573. № 2. С. 315-325.
36. Zueva E.M., Ryabikh E.R., Kuznetsov A.M., Borshch S.A. *Inorganic Chemistry*. 2011. Т.50. №5. С.1905-1913.
37. Zueva E.M., Petrova M.M., Kuznetsov A.M., Borshch S.A., Chermette H. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2007. №27. С.4317-4325.
38. Зуева Е.М., Рябых Э.Р., Кузнецов А.М., *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2009, Т.58. №8, С.1605-1613.
39. Kuznetsov A.M., Zueva E.M., Masliy A.N., Krishtalik L.I. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. 2010. Т.1797. №3. С.347-359.

---

© **Т. Н. Гришаева** – канд. хим. наук, асс-т каф. неорганической химии КНИТУ, the\_sky@inbox.ru; **А. Н. Маслий** – канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, masliy@kstu.ru; **Ан. М. Кузнецов** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. неорганической химии КНИТУ, am\_kuznetsov@kstu.ru.