

А. Н. Маслий, Л. Р. Сафина, А. М. Кузнецов

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КИСЛОТНОСТИ АКВАИОНОВ Cu(II)
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ В РАМКАХ
МОЛЕКУЛЯРНО-КОНТИНУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ГИДРАТАЦИИ**

Ключевые слова: акваионы Cu(II), показатели кислотности, функционал плотности, молекулярно-континуальная модель.

Проведены квантово-химические расчеты показателей кислотности акваионов Cu(II) с использованием функционалов B3LYP, PBE0 и ω -B97XD в комбинации с атомными базисными наборами 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ и def2-TZVP. В молекулярно-континуальной модели в качестве реперного акваиона Cu(II) рассматривался аквакомплекс $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и 12 молекул во второй гидратной сфере), взаимодействие которого с дальнейшим диэлектрическим окружением в растворе учитывалось в модели поляризованного континуума. В исходном аквакомплексе осуществлялось последовательное удаление протона, а образующиеся аквагидроксикомплексы Cu(II) подвергались полной оптимизации геометрии. Рассчитывались свободные энергии Гиббса процессов ионизации как разности полных энергий Гиббса продуктов реакции и исходных реагентов. Свободные энергии для промежуточных аквагидроксикомплексов были получены из термохимического анализа, а для протона в водном растворе $\text{H}^+(\text{aq})$ свободная энергия рассчитывалась по специальной методике с использованием экспериментальной энергии Гиббса гидратации. Анализ результатов проведенных расчетов показал, что комбинации B3LYP/aug-cc-pVDZ и ω -B97XD/aug-cc-pVDZ дают удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями для всех четырех стадий ионизации (гидролиза) акваионов Cu(II). На основе этого можно сделать вывод, что эти комбинации метода функционала плотности и атомного базисного набора можно рекомендовать для расчета констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах. Наряду с этим отмечено, что для первой стадии ионизации акваиона Cu(II), с которой именно начинается первичная реконструкция аквакомплекса, практически на всех расчетных уровнях достигаются удовлетворительные значения pK_{a1} . Поэтому другие использованные расчетные уровни могут также оказаться удовлетворительными для расчетов констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах.

A. N. Masliy, L. R. Safina, A. M. Kuznetsov

**QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF ACIDITY INDEXES OF Cu(II) AQUA IONS
BY DENSITY FUNCTIONAL METHOD WITHIN THE FRAMEWORK
OF MOLECULAR QUANTUM-CONTINUAL HYDRATION MODEL**

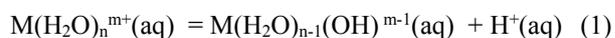
Keywords: Cu(II) aqua ions, acidity indexes, density functional, molecular-continual model.

Quantum-chemical calculations of the acidity indices of Cu(II) aqua ions were performed using the B3LYP, PBE0 and ω -B97XD functionals in combination with the 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ and def2-TZVP atomic basis sets. In the molecular-continuum model, the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ aqua complex (6 H_2O molecules in the first and 12 molecules in the second hydration sphere) was considered as a reference Cu(II) aqua ion. Its interaction with the dielectric environment in the solution was taken into account in the polarized continuum model. In the initial aqua complex, a proton was sequentially removed, and the resulting Cu(II) aquahydroxocomplexes were subjected to complete geometry optimization. The Gibbs free energies of ionization processes were calculated as the difference between the total Gibbs energies of the reaction products and the initial reagents. Free energies for intermediate aquahydroxocomplexes were obtained from thermochemical analysis, and for the proton in an aqueous solution $\text{H}^+(\text{aq})$, the free energy was calculated by a special approach using the experimental Gibbs energy of hydration. Analysis of the calculation results showed that the B3LYP/aug-cc-pVDZ and ω -B97XD/aug-cc-pVDZ combinations provide satisfactory agreement with the experimental values for all four stages of ionization (hydrolysis) of Cu(II) aqua ions. Based on this, it can be concluded that these combinations of the density functional method and the atomic basis set can be recommended for calculating the formation constants of Cu(II) complexes in aqueous solutions. Along with this, it is noted that for the first stage of ionization of the Cu(II) aqua ion, from which the primary reconstruction of the aqua complex begins, satisfactory pK_{a1} values are achieved at almost all calculation levels. Therefore, other calculation levels used may also prove satisfactory for calculating the formation constants of Cu(II) complexes in aqueous solutions.

Введение

Как известно, процессы комплексообразования в водных растворах представляют собой реакции замещения молекул воды в исходном аквакомплексе на другие лиганды, присутствующие в растворе. Например, в водных растворах солей Cu(II) исходным является шестикоординированный аквакомплекс $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, имеющий вследствие эффекта Яна-Теллера форму тетрагонально

искаженного октаэдра [1,2]. Гидратированные ионы металла являются кислотами Льюиса, которые в соответствии с кислотно-основной теорией Брэнстеда-Лоури выступают в роли донора протона:



Фактически в этой реакции происходит замещение молекулы воды гидроксид-ионом в качестве одного из лигандов во внутренней гидратной сфере, а сама

реакция является первой стадией гидролиза по катиону.

В последние годы по мере совершенствования методов современной квантовой химии успешно развивается ее применение для прогнозирования термодинамической возможности протекания химических реакций, в том числе и реакций комплексообразования с участием ионов d- или f-металлов. При этом предсказательная способность энергетика таких реакций достигла точности порядка 1 ккал/моль. Очевидно, что точность подобных квантово-химических расчетов в значительной мере определяется выбором расчетного уровня (метода), адекватного атомного базиса и некоторыми другими деталями методологии. В данной работе в рамках теории функционала нами предпринята попытка расчета показателя кислотности pK_a акваионов Cu(II), значения которых для четырех стадий хорошо известны в литературе, а их сопоставление с расчетными значениями может служить критерием удачного выбора комбинации функционал/атомный базис для дальнейших оценок констант образования в водных растворах комплексов Cu(II) с различными лигандами.

Для ионных частиц в растворе, имеющих сконцентрированные зарядовые плотности с сильными локальными взаимодействиями между частицей и растворителем, использование модели диэлектрического континуума для растворителя зачастую оказывается недостаточным для точной оценки свободной энергии гидратации. Поэтому в таких случаях рекомендуется использовать комбинированную молекулярно-континуальную модель, когда несколько молекул растворителя включаются вместе с растворенной частицей (молекулой или ионом) в расчетную квантово-химическую схему, а взаимодействие такого выделенного кластера с дальнейшим диэлектрическим окружением в растворе учитывается в рамках модели диэлектрического континуума. Так, например, в работе [3] было показано, что включение в расчетную квантово-химическую схему двух гидратных оболочек (18 молекул H_2O) для иона Cu(II) в водном растворе улучшает значение его энергии гидратации до 2 ккал/моль. Поэтому в наших расчетах в качестве исходного акваиона Cu(II) мы использовали аквакомплекс $Cu(H_2O)_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и 12 молекул во второй гидратной сфере, см. далее).

Методика исследования

Квантово-химическое моделирование проводилось с помощью программного пакета GAUSSIAN16 [4] на уровне теории функционала плотности. Для сравнения использовался гибридный трехпараметрический функционал B3LYP [5,6], гибридный функционал PBE0 [7,8], а также функционал ω -B97XD, который учитывает дополнительно поправки в системах с нековалентными и дисперсионными взаимодействиями [9,10]. При использовании функционалов B3LYP и PBE0 учитывались дисперсионные взаимодействия в рамках

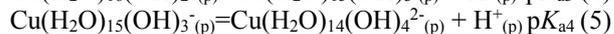
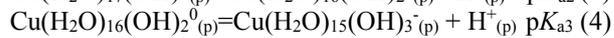
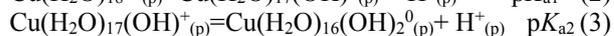
полуэмпирической модели Grimme D3 [11]. Расчеты в рамках всех трех функционалов были выполнены в комбинации с тремя атомными базисными наборами для всех типов атомов: стандартный TZ валентно-расщепленный базис 6-311++G(d,p), базис def2-TZVPAлрича и др. [12] и электронно-коррелированный базисный набор aug-cc-pVDZ Даннинга [13].

Полная оптимизация геометрии аква- и аквагидроксикомплексов ионов меди (II) проводилась с учетом их диэлектрического окружения в водном растворе в модели поляризованного континуума PCM [14]. При этом не использовались какие-либо ограничения по симметрии. После оптимизации рассчитывался колебательный спектр полных систем. По отсутствию мнимых значений частот в рассчитанных спектрах делался вывод о достижении минимума на поверхности потенциальной энергии. Из расчёта частот молекулярных колебаний проводился термодинамический анализ, необходимый для вычисления свободной энергии Гиббса рассматриваемых комплексов.

Результаты и обсуждение

В качестве стартовой структуры аквакомплекса $Cu(H_2O)_{18}^{2+}$ была принята структура, показанная на рис. А. В этой структуре все начальные длины связей $R(Cu-OH_2)$ полагались примерно одинаковыми (около 2 Å). Структура была построена так, чтобы каждая из шести молекул H_2O первой гидратной сферы имела по две водородные связи с двумя молекулами H_2O второй гидратной сферы. В результате полной оптимизации такого аквакомплекса с учетом влияния диэлектрического окружения в водном растворе в континуальной модели PCM была получена структура, приведенная на рис. 1 Б. В оптимизированной структуре в соответствии с эффектом Яна-Теллера первая гидратная оболочка приобретает форму тетрагонально искаженного октаэдра: четыре длины связи в экваториальной плоскости остались примерно одинаковыми, $R_{eqv}(Cu-OH_2) \approx 2$ Å, в то время как две аксиальные связи заметно удлинились до $R_{ax}(Cu-OH_2) \approx 2,4$ Å, что согласуется с экспериментальными значениями [1,2].

Дальнейшая процедура моделирования состояла в поочередном удалении протона H^+ из аквакомплекса $Cu(H_2O)_{18}^{2+}$ с формированием смешанных аквагидроксикомплексов состава $Cu(H_2O)_{17}(OH)^+$, $Cu(H_2O)_{16}(OH)_2^0$, $Cu(H_2O)_{15}(OH)_3^-$ и $Cu(H_2O)_{14}(OH)_4^{2-}$, структура которых была полностью оптимизирована. Эти процессы описываются приведенными ниже уравнениями:



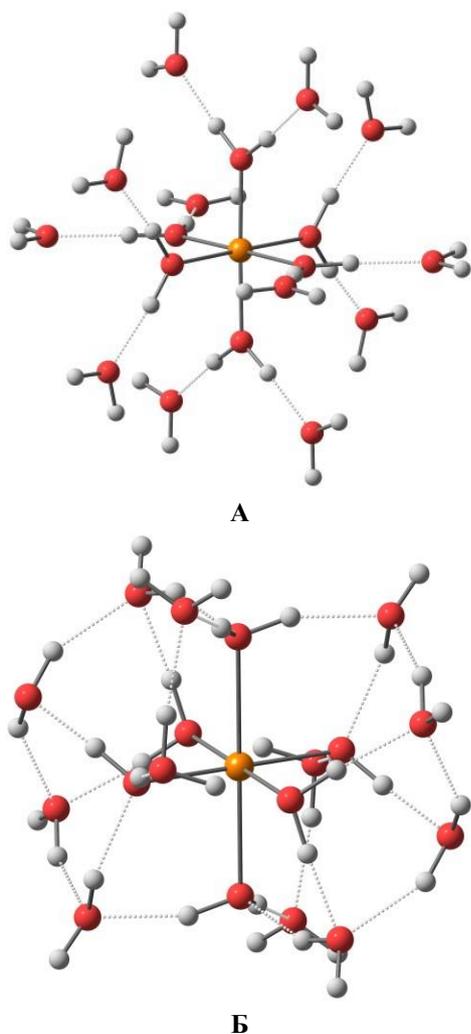


Рис. 1 – Стартовая (А) и оптимизированная на уровне B3LYP/6-311++G(d,p)-D3 (Б) структуры аквакомплекса $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и 12 молекул во второй гидратной сфере, см. текст)

Fig. 1 – Starting (A) and B3LYP/6-311++G(d,p)-D3 (B) level optimized structures of the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ aquacomplex (6 H_2O molecules in the first and 12 molecules in the second hydrate sphere, see text)

Мы не будем здесь описывать структуру образующихся по уравнениям (2-5) аквагидрокомплексов, а отметим лишь существенное изменение сетки водородных связей, образующихся между молекулами H_2O первой и второй гидратной сферы. Это изменение связано с тем, что лиганды OH^- постепенно занимают экваториальное окружение иона $\text{Cu}(\text{II})$, а молекулы H_2O первой гидратной сферы переходят в третью сферу, связывая водородными связями молекулы второй гидратной сферы. Качественно структуры, полученные при разных комбинациях функционал/атомный базис, выглядят практически одинаковыми, а количественные структурные характеристики (межатомные расстояния и углы) отличаются незначительно.

Показатель кислотности pK_a (отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации

кислоты K_a) связан простым соотношением со свободной энергией Гиббса ΔG^0 реакции:

$$pK_a = \Delta G^0 / 2,303RT, \quad (6)$$

где ΔG^0 реакции определяется разностью полных свободных энергий продуктов и исходных реагентов. Так, для реакции (2) свободная энергия ΔG^0_1 может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta G^0_1 = G^0[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})^+_{(p)}] + G^0[\text{H}^+_{(p)}] - G^0[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}_{(p)}] \quad (7)$$

По аналогичной схеме рассчитываются энергии Гиббса реакций (3-5). Полные энергии G^0 аквагидрокомплексов можно получить из квантово-химического расчета на основе термодинамического анализа, чего нельзя сделать для протона $\text{H}^+_{(p)}$. По этой причине мы использовали подход, в котором под $\text{H}^+_{(p)}$ подразумевается протон, гидратированный непрерывным диэлектрическим окружением водного раствора с энергией гидратации $\Delta_{\text{hydr}}G^0(\text{H}^+)$, равной экспериментальному значению. В этом случае полную свободную энергию Гиббса иона $\text{H}^+(\text{aq})$ в водном растворе можно представить как:

$$G^0[\text{H}^+_{(p)}] = G^0[\text{H}^+_{(r)}] + \Delta_{\text{hydr}}G^0(\text{H}^+) + RT \ln(24,46) \quad (8)$$

Такой прием ранее использовался, например, в [15], а также в одной из наших работ [16]. В этом выражении последнее слагаемое обусловлено различием стандартных состояний в газовой фазе и в растворе. В газовой фазе в качестве стандартного состояния идеального газа принято давление 1 атм. (24,46 л/моль), а в растворе стандартной является концентрация 1М (1 моль/л). Поскольку по определению свободная энергия гидратации связана с переходом 1 моля газообразного вещества в раствор, изменение свободной энергии 1 М идеального газа при переходе от 1 атм. (24,46 л/моль) к 1М в растворе (1 моль/л) можно оценить согласно формуле (см. [17,18]):

$$\Delta G^{o \rightarrow *} = -T \Delta S^{o \rightarrow *} = RT \ln(V_0/V^*) = RT \ln(24,46) = 1,89 \text{ ккал/моль} \quad (T = 298,15 \text{ К}) \quad (9)$$

Для газофазного протона точный статистико-механический расчет при температуре 298,15 К и давлении 1 атм. дает $G^0(\text{H}^+_{(r)}) = -6,28$ ккал/моль (детали см. в [19]). В качестве экспериментального значения энергии Гиббса гидратации протона мы использовали $\Delta_{\text{hydr}}G^0(\text{H}^+) = -264,61$ ккал/моль, которое в настоящее время принято считать наиболее достоверным среди известных экспериментальных значений [20,21]. Энергия Гиббса протона в водном растворе $G^0(\text{H}^+_{(p)})$, рассчитанная по формуле (8), составляет -269 ккал/моль или $-0,4287$ Хартри.

Рассчитанные по описанной выше методике показатели кислотности pK_{ai} четырех стадий кислотной диссоциации по уравнениям (2-5), приведены в таблице 1, в которой жирным шрифтом выделены значения, близкие в пределах одной единицы pK_a к экспериментальным значениям. Как видно, только комбинации B3LYP/aug-cc-pVDZ и ω -B97XD/aug-cc-

pVDZ дают удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями для всех четырех стадий ионизации (гидролиза) акваионов Cu(II).

Таблица 1 - Показатели кислотности pK_{ai} четырех стадий кислотной диссоциации по уравнениям (2-5), рассчитанные в различных комбинациях функционал/атомный базис в сравнении с экспериментальными значениями

Table 1 - Acidity indices pK_{ai} of four stages of acid dissociation according to equations (2-5) calculated in different combinations of functional/atomic basis in comparison with experimental values

Функционал/ атомный базис	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
B3LYP/6-311++G(d,p)	7.21	7.53	10.35	14.63
B3LYP/aug-cc-pVDZ	7.78	8.18	10.03	12.65
B3LYP/def2-TZVP	7.58	9.66	11.74	15.08
PBE0/6-311++G(d,p)	7.27	8.07	11.59	15.42
PBE0/aug-cc-pVDZ	7.67	7.97	11.57	14.31
PBE0/def2-TZVP	8.26	9.03	12.80	16.62
ω -B97XD/6-311++G(d,p)	6.98	9.84	10.13	13.14
ω -B97XD/aug-cc-pVDZ	7.45	8.90	11.37	13.74
ω -B97XD/def2-TZVP	8.77	9.68	13.29	17.15
Эксперимент [22]	7.64	8.60	10.41	13.05

На основе этого можно сделать вывод, что эти комбинации метода функционала плотности и атомного базисного набора можно рекомендовать для расчета констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах, где реперным комплексом является акваион Cu(II), представленный в виде аквакомплекса $Cu(H_2O)_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и 12 молекул во второй гидратной сфере). В реакциях замещения молекул воды в этом комплексе на другие лиганды первостепенным является энергетика замещения, что связано с некоторой реконструкцией реперного аквакомплекса. Из наших расчетов видно, что для первой стадии ионизации (2), с которой именно начинается первичная реконструкция аквакомплекса, практически на всех расчетных уровнях достигаются удовлетворительные значения pK_{a1} . Поэтому можно допустить, что помимо комбинаций B3LYP/aug-cc-pVDZ и ω -B97XD/aug-cc-pVDZ и другие использованные нами расчетные уровни могут оказаться удовлетворительными для расчетов констант образования комплексов, хотя, возможно, с меньшей точностью.

Заключение

Проведены квантово-химические расчеты показателей кислотности акваионов Cu(II) с использованием функционалов B3LYP, PBE0 и ω -B97XD в комбинации с атомными базисными наборами 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ и def2-TZVP. В молекулярно-континуальной модели в качестве реперного акваиона Cu(II) рассматривался аквакомплекс $Cu(H_2O)_{18}^{2+}$ (6 молекул H_2O в первой и

12 молекул во второй гидратной сфере), взаимодействие которого с дальнейшим диэлектрическим окружением в растворе учитывалось в модели поляризованного континуума. В исходном аквакомплексе осуществлялось последовательное удаление протона, а образующиеся аквагидроксикомплексы Cu(II) подвергались полной оптимизации геометрии. Рассчитывались свободные энергии Гиббса процессов ионизации как разности полных энергий Гиббса продуктов реакции и исходных реагентов. Свободные энергии для промежуточных аквагидроксикомплексов были получены из термодимического анализа, а для протона в водном растворе $H^+(aq)$ свободная энергия рассчитывалась по специальной методике с использованием экспериментальной энергии Гиббса гидратации. Анализ результатов проведенных расчетов показал, что комбинации B3LYP/aug-cc-pVDZ и ω -B97XD/aug-cc-pVDZ дают удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями для всех четырех стадий ионизации (гидролиза) акваионов Cu(II). На основе этого можно сделать вывод, что эти комбинации метода функционала плотности и атомного базисного набора можно рекомендовать для расчета констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах. Наряду с этим отмечено, что для первой стадии ионизации акваиона Cu(II), с которой именно начинается первичная реконструкция аквакомплекса, практически на всех расчетных уровнях достигаются удовлетворительные значения pK_{a1} . Поэтому другие использованные расчетные уровни могут также оказаться удовлетворительными для расчетов констант образования комплексов Cu(II) в водных растворах.

Литература

1. H. Ohtaki, T. Radnai, Chem. Rev., **93**, 1157-1204 (1993).
2. I. Persson, Pure Appl. Chem., **82** (10), 1901-1917 (2010).
3. V.S. Bryantsev, M.S. Diallo, W.A. Godard III, J. Phys. Chem. B, **112**, 9709-9719 (2008).
4. Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
5. A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**:5648-5652 (1993).
6. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, **37**: 785-789 (1988).
7. J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. Chem. Phys., **105** (22) 9982-9985 (1996).
8. A. Carlo, V. Barone, J. Chem. Phys., **110** (13) 6158-6170 (1999).
9. J-D. Chai, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys., **128**: 084106-084115 (2008).
10. J-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys., **44**:6615-6620 (2008).
11. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys., **132** (15): 154104 (2010).
12. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys., **7** (18), 3297-3305 (2005).
13. Jr T.H. Dunning J. Chem. Phys. **90**:1007-1023 (1989).
14. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev., **105** (8) 2999-3093 (2005).
15. M.D. Liptak, G.C. Shields, Int. J. Quantum Chem., **85**, 727-741 (2001).
16. A.M. Kuznetsov, A.N. Masliy, G.V. Korshin, J. Mol. Model., **24**: 193 (2018).

17. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., **1**, 1133–1152 (2005).
18. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. B, **110**, 16066–16081 (2006).
19. G.J. Tawa, I.A. Topol, S.K. Burt, R.A. Caldwell, A.A. Rashin, J. Chem. Phys., **109**, 4852–4863 (1998).
20. M.D. Liptak, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **123**, 7314–7319 (2001).
21. M.D. Liptak, K.C. Gross, P.G. Saybold, S. Feldgus, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **124**, 6421–6427 (2002).
22. P.L. Brown, C. Ekberg, Hydrolysis of Metal Ions. Wiley. pp. 650–702 (2016).
9. J-D. Chai, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys., **128**: 084106–084115 (2008).
10. J-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys., **44**:6615–6620 (2008).
11. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys., **132** (15): 154104 (2010).
12. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys., **7** (18), 3297–3305 (2005).
13. Jr T.H. Dunning J. Chem. Phys. **90**:1007–1023 (1989).
14. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev., **105** (8) 2999–3093 (2005).
15. M.D. Liptak, G.C. Shields, Int. J. Quantum Chem., **85**, 727–741 (2001).
16. A.M. Kuznetsov, A.N. Masliy, G.V. Korshin, J. Mol. Model., **24**: 193 (2018).
17. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., **1**, 1133–1152 (2005).
18. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. B, **110**, 16066–16081 (2006).
19. G.J. Tawa, I.A. Topol, S.K. Burt, R.A. Caldwell, A.A. Rashin, J. Chem. Phys., **109**, 4852–4863 (1998).
20. M.D. Liptak, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **123**, 7314–7319 (2001).
21. M.D. Liptak, K.C. Gross, P.G. Saybold, S. Feldgus, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **124**, 6421–6427 (2002).
22. P.L. Brown, C. Ekberg, Hydrolysis of Metal Ions. Wiley. pp. 650–702 (2016).

References

1. H. Ohtaki, T. Radnai, Chem. Rev., **93**, 1157–1204 (1993).
2. I. Persson, Pure Appl. Chem., **82** (10), 1901–1917 (2010).
3. V.S. Bryantsev, M.S. Diallo, W.A. Godard III, J. Phys. Chem. B, **112**, 9709–9719 (2008).
4. Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
5. A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**:5648–5652 (1993).
6. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, **37**: 785–789 (1988).
7. J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. Chem. Phys., **105** (22) 9982–9985 (1996).
8. A. Carlo, V. Barone, J. Chem. Phys., **110** (13) 6158–6170 (1999).

17. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., **1**, 1133–1152 (2005).
18. C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. B, **110**, 16066–16081 (2006).
19. G.J. Tawa, I.A. Topol, S.K. Burt, R.A. Caldwell, A.A. Rashin, J. Chem. Phys., **109**, 4852–4863 (1998).
20. M.D. Liptak, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **123**, 7314–7319 (2001).
21. M.D. Liptak, K.C. Gross, P.G. Saybold, S. Feldgus, G.C. Shields, J. Amer. Chem. Soc., **124**, 6421–6427 (2002).
22. P.L. Brown, C. Ekberg, Hydrolysis of Metal Ions. Wiley. pp. 650–702 (2016).

© **А. Н. Маслий** – к.х.н., доц. каф. Неорганической химии (НХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ) Казань, Россия, masliy@kstu.ru; **Л. Р. Сафина** – к.х.н., доц. каф. НХ, КНИТУ, safinalr@yandex.ru; **А. М. Кузнецов** – д.х.н., проф., зав. каф. НХ, КНИТУ, am_kuznetsov@kstu.ru.

© **А. Н. Маслий** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry (ICh), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, masliy@kstu.ru; **Л. Р. Сафина** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the ICh department, KNRTU, safinalr@yandex.ru; **А. М. Кузнецов** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the ICh department, KNRTU, am_kuznetsov@kstu.ru.