

Т 59 (7)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (7)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

**Для цитирования:**

Погонин А.Е., Пименов О.А., Жабанов Ю.А. Молекулярная структура и колебательные спектры пивалевой кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 17–22.

**For citation:**

Pogonin A.E., Pimenov O.A., Zhabanov Yu.A. Molecular structure and vibration spectra of pivalic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 17–22.

УДК 544.18+544.17

**А.Е. Погонин, О.А. Пименов, Ю.А. Жабанов**

Александр Евгеньевич Погонин (✉)

Кафедра технологии керамики и наноматериалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: pogoninaalexander@mail.ru (✉)

Олег Александрович Пименов, Юрий Александрович Жабанов

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: squirrel-25@mail.ru, zhabanov@gmail.com

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПИВАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

*Изучено строение свободной молекулы пивалевой кислоты с помощью DFT расчетов с использованием функционала B3LYP и корреляционно-согласованных базисов гауссовых функций (cc-pVTZ). Согласно расчётам, для молекулы пивалевой кислоты в газовой фазе равновесной является конфигурация симметрии Cs, барьер внутреннего вращения трет-бутильной группы составляет 2,7 кДж/моль. Выполнен расчет инфракрасного спектра и описание колебательных мод. Проведено сопоставление с имеющимися в литературе экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** пивалевая кислота, колебательные спектры, квантово-химические расчеты

**A.E. Pogonin, O.A. Pimenov, Yu.A. Zhabanov**

Alexander E. Pogonin (✉)

Department of Nanomaterials and Ceramic Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: pogoninaalexander@mail.ru (✉)

Yuriy A. Zhabanov, Oleg A. Pimenov

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: zhabanov@gmail.com, oleg.pimenov1988@mail.ru

## MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATION SPECTRA OF PIVALIC ACID

*The metal carboxylates such as metal pivalates (salts of the pivalic acid  $(CH_3)_3CCOOH$ ) attract a great interest as most promising precursors for chemical vapor deposition (CVD) technology. The possibility to use these substances in the CVD technology is specified by their good thermal stability and high volatility. For modeling of chemical reactions with metal pivalates in the gas-phase and the data on molecular structure will be very useful, in particularly information about effect of central metal ion to geometry of pivalic ligands. In the frame of this task the structures of metal pivalate molecules and pivalic acid ( $H(piv)$ ) in a gas phase should be finding. The aim of present work is theoretical investigation of the geometry and IR-spectrum of  $H(piv)$  using density functional theory (DFT) methods. All calculations were performed using the Gaussian 03 program. The optimization of geometry and quadratic force field calculations were carried out using DFT functionals B3LYP, PBE, PBE0 and BP86 with correlation-consistent triple- $\zeta$  valence cc-pVTZ basis sets for O, C, and H. Appropriate assignment of vibrational modes was carried out by the potential energy distribution (PED) analysis among internal coordinates using the SHRINK program. According to DFT computations, the  $H(piv)$  molecule has an equilibrium structure of  $C_s$  symmetry with  $\Gamma_{vib}=26A'+19A''$ . The theoretical and experimental IR-spectra are satisfactorily agreed. The comparison of the ten intensities of highest bands in spectra allowed determining linear correlation between peaks position in experimental and modeling IR-spectra. It should be note the complicated composition of vibrational modes.*

**Key words:** pivalic acid, vibration spectra, quantum chemical calculations

Карбоксилатные комплексы, в частности пивалаты металлов, являются в настоящее время предметом интенсивных исследований [1-4]. Интерес к этим соединениям связан с возможностью использования их в качестве прекурсоров в методе химического осаждения из газовой фазы CVD (Chemical Vapor Deposition) для формирования тонких пленок с заранее заданными свойствами. Изучение геометрического и электронного строения молекул данного класса соединений является актуальным с точки зрения возможного применения найденных структурных и энергетических характеристик при моделировании равновесия газофазных химических реакций, протекающих с их участием. Единственной на настоящий момент публикацией по экспериментальному изучению геометрического строения свободных молекул данного класса соединений является работа по структуре димерной молекулы пивалата меди по данным метода газовой электронографии [5]. Кристаллическая же структура пивалата меди (I), имеющего полимерное строение, исследована авторами [6]. В работе [7] с помощью DFT-расчетов изучено геометрическое строение и рассчитаны термодинамические функции парообразных форм димера и тетрамера пивалата натрия.

С помощью DFT-расчетов изучена структура, а также ИК спектры пивалатных комплексов алюминия, галлия, индия и таллия  $[M(piv)_3]$  [8]. Исследования спектров карбоксилатов металлов, а также исходных карбоновых кислот, необходимы для установления закономерностей влияния природы комплексообразующего иона металла на структуру лиганда. В литературе представлены работы по теоретическому и экспериментальному изучению колебательных спектров многих карбоновых кислот [9-11], в частности метановой (муравьиной) [12-15] и этановой (уксусной) [16, 17]. Кроме этого, в литературе имеются результаты детального теоретического изучения колебательных спектров трис-пивалатов алюминия, галлия, индия, таллия [8]. В то же время наблюдается недостаток данных по колебательным спектрам пивалевой кислоты.

Обычно интерпретация колебательных спектров проводится с использованием результатов квантово-химических расчетов. В работе [18] выбором подходящего теоретического уровня расчетов и масштабирования рассчитанных спектров удалось добиться их удовлетворительного согласия с экспериментальным спектром.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию структуры и инфракрасных спектров (ИКС) пивалевой (триметилуксусной) кислоты  $H(piv)$ .

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантово-химические расчеты равновесной геометрии и гармонических частот колебаний Нрив выполнены с использованием программы Gaussian 03 [19] в рамках метода DFT (функционалы: B3LYP [20], PBE0 [21], PBE [22, 23], BP86 [24, 25]) в комбинации с базисным набором сс-рVTZ [26].

Сравнение теоретических спектров показало, что общий вид ИКС, смоделированных на основе B3LYP-, PBE-, PBE0-, BP86-расчетов, одинаков. Далее рассматриваются результаты, полученные с использованием гибридного функционала B3LYP.

Описание колебательных мод проведено с использованием программы ChemCraft [27] и на основе анализа распределения потенциальной энергии нормальных колебаний по естественным колебательным координатам (ППЭ), выполненно при помощи программы SHRINK [28-30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация геометрических параметров молекулы Нрив выполнена в рамках точечной группы симметрии  $C_s$ . Структура Нрив, изображенная на рис. 1, и основные геометрические параметры которой представлены в табл. 1, соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Атомы O1, C3, C4, C5 располагаются в одной плоскости,  $\chi(O1-C3-C4-C5) = 0^\circ$ . Другая структура симметрии  $C_s$ , в которой  $\chi(O2-C3-C4-C6) = 0^\circ$ , соответствует седловой точке первого порядка на ППЭ. Барьер внутреннего вращения трет-бутильной группы составляет 2,7 кДж/моль. Таким образом, конформация  $C_s$ -симметрии с цис-расположением связи C3-O1 относительно связи C4-C5 энергетически выгоднее, чем транс-конформация.

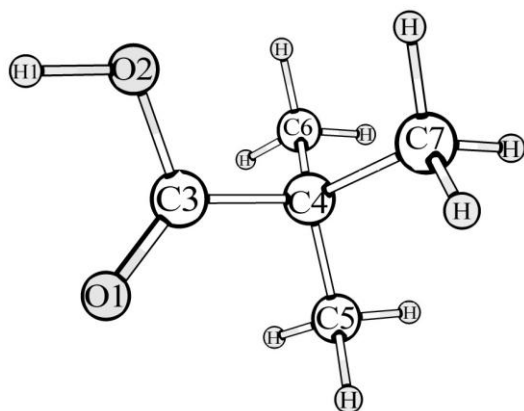


Рис. 1. Строение молекулы Нрив  
Fig. 1. The structure of Нрив molecule with atom numbering

Колебательное представление для модели молекулы Нрив симметрии  $C_s$  имеет вид:  $\Gamma = 26A'' + 19A'$ . Приведенные на рис. 2 теоретический и экспериментальный ИКС обладают большим сходством. Сопоставление десяти наиболее интенсивных полос позволяет установить удовлетворительную ( $K = 0,9997$ ) линейную зависимость  $\nu = 0,975 \cdot \omega + 6,803$ , где  $\nu$  и  $\omega$  – положения максимумов полос в экспериментальном и смоделированном спектрах, соответственно. Следует отметить сложный характер большинства нормальных колебаний. В табл. 2 приведено описание нормальных колебаний посредством комбинации внутренних координат, дающих наибольший вклад в соответствующую колебательную моду.

Таблица 1

Структурные параметры молекулы Нрив  
Table 1. Structural parameters of Нрив molecule

Межъядерные расстояния ( $r_e$ ), Å		Валентные ( $\varphi_e$ ) и двухгранные углы ( $\chi_e$ ), °	
C3-O1	1,204	O1-C3-O2	121,6
C3-O2	1,358	C3-O2-H1	106,4
O2-H1	0,968	O1-C3-C4	126,1
C3-C4	1,527	O2-C3-C4	112,3
C4-C5	1,532	C3-C4-C5	108,9
C4-C6	1,541	C3-C4-C6	108,8
C-H (cp)	1,090	O1-C3-C4-C6	120,2
O1...H1	2,264	O1-C3-C4-C5	0,0
O1...O2	2,238	O2-C3-C4-C6	-59,8

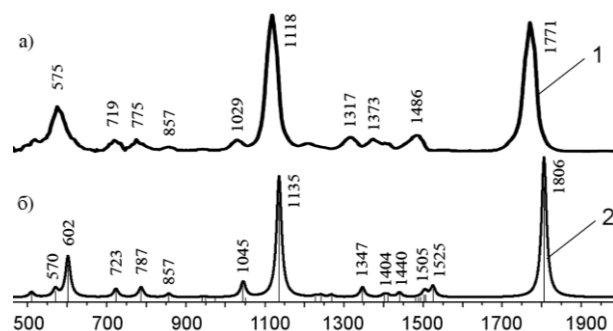


Рис. 2. Экспериментальный [31] (сверху) и смоделированный на основе B3LYP-расчетов ИКС Нрив в области 450-2000  $\text{cm}^{-1}$   
Fig. 2. Experimental [31] (above) and modeled on the base of B3LYP-calculations IR – spectra in the 450-2000  $\text{cm}^{-1}$  range

Наиболее интенсивными в ИКС являются полосы  $\sim 1100$  и  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей O-C. Частоты вблизи  $3100 \text{ cm}^{-1}$  (эксперимент [31] -  $2983 \text{ cm}^{-1}$ ) соответствуют валентным колебаниям связей C-H, а вблизи  $3700 \text{ cm}^{-1}$  (эксперимент [31] -  $3578 \text{ cm}^{-1}$ ) – валентным колебаниям O-H. Торсионное колеба-

ние связи О-Н карбоксильной группы вокруг связи С3-О2 определяет весьма интенсивную полосу в ИКС  $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ . Колебания с частотами в диапазоне  $1000-1600 \text{ см}^{-1}$  ( $\omega_{19}$ ,  $\omega_{26-28}$ ,  $\omega_{32-34}$ ), связанные с изменением валентных углов ССН, являются

весьма характеристичными, хотя и имеют низкие значения интенсивностей. Для изученных в работе ИКС характерно отсутствие фундаментальных частот в диапазоне  $\sim 1800-3000 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2

Рассчитанные (немасштабированные, ВЗLYP/ cc-pVTZ) и экспериментальные значения частот ( $\omega_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), интенсивности полос (I, км/моль) и приближенное описание колебаний пивалевой кислоты Нрив  
 Table 2. Calculated (unscaled, ВЗLYP/ cc-pVTZ) and experimental frequencies ( $\omega_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), IR intensities (km/mol) and approximate description of pivalic acid Нрив vibrations

№	Сим	$\omega_i, \text{см}^{-1}$ (I, км/моль)	Эксп, [31] ИКС, газ	Приближенное описание*
1	A''	34(0,6)		rot( <i>tert</i> -Butyl)(68); $\varphi(\text{CCC})(26)$
2	A''	200(0,0)		rot(CH <sub>3</sub> )(82); $\varphi(\text{C3-C4-C6})(12)$
3	A''	235(0,0)		rot(CH <sub>3</sub> )(51); $\varphi(\text{CCC})(34)$ ; OPB(O2)(13)
4	A'	251(0,3)		rot(CH <sub>3</sub> )(42); $\varphi(\text{OCC})(15)$ ; $\varphi(\text{CCC})(39)$
5	A'	264(0,2)		$\varphi(\text{CCC})(28)$ ; IPB(10); rot(CH <sub>3</sub> )(60)
6	A''	277(0,0)		rot(CH <sub>3</sub> )(63); $\varphi(\text{CCC})(28)$
7	A'	346(1,1)		$\varphi(\text{CCC})(72)$ ; IPB(11)
8	A'	358(4,0)		umbrella = $\varphi(\text{CCC})(69)$ ; r(C3-C4)(13)
9	A''	377(0,2)		$\varphi(\text{C5-C4-C6})(82)$ ; $\varphi(\text{CCH})(10)$
10	A'	510(10,5)		IPB(44): $\varphi(\text{OCC})(36)$ ; $\varphi(\text{CCC})(32)$ ; r(C4-C5)(10)
11	A'	570(16,6)		r(C3-C4)(18); r(C4-C6,5)(16); $\varphi(\text{CCC})(20)$ ; IPB(37): $\varphi(\text{OCO})(21)$
12	A''	602(83,5)	575	OPB(H1)(95)
13	A'	723(17,2)	719	r(C3-C4)(19); IPB(43): $\varphi(\text{OCO})(22)$ ; r(C4-C6,5)(35)
14	A''	787(20,7)	775	OPB(C3)(65); r(C4-C6)(10); $\varphi(\text{C3-C4-C6})(8)$ ; OPB(H1)(11)
15	A'	857(7,5)	857	r(C4-C6,5)(42); r(C3-C4)(28); $\varphi(\text{CCH})(18)$
16	A''	942(1,3)		r(C4-C6)(56); $\varphi(\text{CCH})(38)$
17	A'	949(0,8)		r(C4-C5,6)(50); $\varphi(\text{CCH})(43)$
18	A''	974(0,0)		$\varphi(\text{CCH})(100)$
19	A'	1045(31,3)	1029	$\varphi(\text{CCH})(82)$ ; r(C4-C5,6)(12); r(O2-C3)(10)
20	A''	1052(0,2)		$\varphi(\text{CCH})(78)$ ; r(C4-C6)(10)
21	A'	1136(246,2)	1118	r(O2-C3)(50); IPB(30): $\varphi(\text{COH})(24)$
22	A''	1228(2,8)		$\varphi(\text{CCH})(42)$ ; r(C4-C6)(38); $\varphi(\text{CCC})(16)$
23	A'	1242(4,1)	1210	$\varphi(\text{CCH})(43)$ ; r(C4-C6,5)(24); $\varphi(\text{CCC})(17)$ ; IPB(15): $\varphi(\text{COH})(6)$
24	A'	1268(4,7)		r(C4-C5)(22); $\varphi(\text{CCH})(33)$ ; $\varphi(\text{CCC})(13)$ ; $\varphi(\text{COH})(25)$
25	A'	1347(20,1)	1317	$\varphi(\text{CCH})(14)$ ; r(O-C)( $\sim 28$ ); r(C3-C4)(19); $\varphi(\text{COH})(26)$
26	A''	1402(5,5)		$\varphi(\text{CCH})(94)$
27	A'	1411(4,1)	1373	$\varphi(\text{CCH})(90)$
28	A'	1440(9,5)	1403	$\varphi(\text{CCH})(95)$
29	A''	1481(0,0)		$\varphi(\text{CCH})(100)$
30	A'	1489(0,1)		$\varphi(\text{CCH})(99)$
31	A''	1494(0,4)		$\varphi(\text{CCH})(100)$
32	A''	1503(6,8)		$\varphi(\text{CCH})(100)$
33	A'	1506(7,7)	1486	$\varphi(\text{CCH})(98)$
34	A'	1525(22,2)		$\varphi(\text{CCH})(97)$
35	A'	1806(284,6)	1771	IPB(92): r(O1-C3)(82)
36	A''	3031(30,0)		r(C-H)(100)
37	A'	3033(10,6)	2887	r(C-H)(100)
38	A'	3041(21,0)		r(C-H)(100)

39	A''	3090(11,1)	2983	r(C-H)(100)
40	A'	3091(20,0)		r(C-H)(100)
41	A'	3103(36,0)		r(C-H)(100)
42	A''	3112(12,2)		r(C-H)(100)
43	A''	3114(12,4)		r(C-H)(100)
44	A'	3117(33,6)		r(C-H)(100)
45	A'	3746(62,0)	3578	r(O-H)(100)

Примечание: \* Приближенное описание колебательной моды в терминах внутренних колебательных координат составлено на основе РПЭ. В скобках указаны вклады внутренних координат в %; координаты с вкладом, меньшим 10%, не указаны. Обозначения координат:  $r$ ,  $\varphi$  – изменения длин связей или валентных углов, соответственно; IPB – движение во фрагменте C4-C3-O1-O2-H1 без нарушения плоскостности; OPB – выход атома из плоскости фрагмента C4-C3-O1-O2-H1; rot – поворот фрагмента (фрагменты указаны в скобках: tr-but – третбутильная группа, CH<sub>3</sub> – метильные группы); umbrella – движение трех CH<sub>3</sub> групп по типу «зонты»

Note: \* Assignment of vibrational modes based on potential energy distribution. Coordinates are listed if their contributions are greater than ~10%. Contributions are shown in parentheses. The following designations of the coordinates are used:  $r$  – stretching of the bond;  $\varphi$  – bending, a change in the angle; IPB – in-plane bending of the fragment C4-C3-O1-O2-H1; OPB – out-of-plane bending of the fragment C4-C3-O1-O2-H1; rot – rotation of the fragment (tr-but – tert-butyl group, CH<sub>3</sub> – methyl group); umbrella – umbrella-shaped moving of three methyl groups

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-31784\_мол\_а).

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

- Алтыбеев А.Е., Кузьмина Н.П., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Корсаков И.Е. *Журн. неорг. химии*. 2006. Т. 51. Вып. 1. С. 1-6.
- Камкин Н.Н., Кузьмина Л.Г., Каюмова Д.Б., Ярышев Н.Г., Дементьев И.А., Алиханян А.С. *Журн. неорг. химии*. 2012. Т. 57. Вып. 9. С. 1350-1354.
- Камкин Н.Н., Каюмова Д.Б., Ярышев Н.Г., Дементьев А.И., Малкерова И.П., Алиханян А.С. *Журн. неорг. химии*. 2012. Т. 57. Вып. 10. С. 1392-1396;
- Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V., Alikhanyan A.S. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2008. V. 92. N 3. P. 743-746.
- Alikhanyan A.S., Didenko K.V., Girichev G.V., Giricheva N.I., Pimenov O.A., Shlykov S.A., Zhurko G.A. *Struct. Chem*. 2011. V. 22. N 2. P. 401-409.
- Sugiura T., Yoshikawa H., Awaga K. *Inorg. Chem*. 2006. V. 45. N 19. P. 7584-7586.
- Киселева Е.А., Беседин Д.В., Коренев Ю.М. *Журн. Физ. Химии*. 2005. Т. 79. Вып. 9. С. 1658-1661.
- Pimenov O.A., Zhabanov Y.A., Pogonin A.E., Blomeyer S., Puchkov B.V. *Struct. Chem*. 2015. V. 26. N 5-6. P. 1443-1450.
- Maréchal Y. *J. Chem. Phys*. 1987. V. 87. N 11. P. 6344-6353.
- Hill I.R., Levin I.W. *J. Chem. Phys*. 1979. V. 70. N 2. P. 842-851.
- Eliason T.L., Havey D.K., Vaida V. *Chem. Phys. Lett*. 2005. V. 402. N 1-3. P. 239-244.
- Vener M.V., Kühn O., Bowman J.M. *Chem. Phys. Lett*. 2001. V. 349. N 5-6. P. 562-570.
- Fernández L.E., Marigliano A.C.G., Varetti E.L. *Vibrat. Spectrosc*. 2005. V. 37. N 2. P. 179-187.
- Olbert-Majkut A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. *Chem. Phys. Lett*. 2009. V. 468. N 4-6. P. 176-183.
- Reva I.D., Plokhotnichenko A.M., Radchenko E.D., Sheina G.G., Blagoi Y.P. *Spectrochim. Acta*. 1994. V. 50A. N 6. P. 1107-1111.
- Zelmann H.R., Mielke Z., Marechal Y. *J. Molec. Struct*. 1990. V. 237. P. 273-283.
- Altsybeev A.E., Kuzmina N.P., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Korsakov I.E. *Zhurn. Neorg. Khimii*. 2006. V. 51. N 1. P. 1-6 (in Russian).
- Kamkin N.N., Kuzmina L.G., Kayumova D.B., Yaryshev N.G., Dement'ev A.I., Alikhanyan A.S. *Zhurn. Neorg. Khimii*. 2012. V. 57. N 9. P. 1350-1354 (in Russian).
- Kamkin N.N., Kayumova D.B., Yaryshev N.G., Dement'ev A.I., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S. *Zhurn. Neorg. Khimii*. 2012. V. 57. N 10. P. 1392-1396 (in Russian).
- Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V., Alikhanyan A.S. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2008. V. 92. N 3. P. 743-746.
- Alikhanyan A.S., Didenko K.V., Girichev G.V., Giricheva N.I., Pimenov O.A., Shlykov S.A., Zhurko G.A. *Struct. Chem*. 2011. V. 22. N 2. P. 401-409.
- Sugiura T., Yoshikawa H., Awaga K. *Inorg. Chem*. 2006. V. 45. N 19. P. 7584-7586.
- Kiselyeva E.A., Byesyedin D.V., Koryenyev Yu.M. *Zhurn. Phys. Khimii*. 2005. V. 79. N 9. P. 1658-1661 (in Russian).
- Pimenov O.A., Zhabanov Y.A., Pogonin A.E., Blomeyer S., Puchkov B.V. *Struct. Chem*. 2015. V. 26. N 5-6. P. 1443-1450.
- Maréchal Y. *J. Chem. Phys*. 1987. V. 87. N 11. P. 6344-6353.
- Hill I.R., Levin I.W. *J. Chem. Phys*. 1979. V. 70. N 2. P. 842-851.
- Eliason T.L., Havey D.K., Vaida V. *Chem. Phys. Lett*. 2005. V. 402. N 1-3. P. 239-244.
- Vener M.V., Kühn O., Bowman J.M. *Chem. Phys. Lett*. 2001. V. 349. N 5-6. P. 562-570.
- Fernández L.E., Marigliano A.C.G., Varetti E.L. *Vibrat. Spectrosc*. 2005. V. 37. N 2. P. 179-187.
- Olbert-Majkut A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. *Chem. Phys. Lett*. 2009. V. 468. N 4-6. P. 176-183.
- Reva I.D., Plokhotnichenko A.M., Radchenko E.D., Sheina G.G., Blagoi Y.P. *Spectrochim. Acta*. 1994. V. 50A. N 6. P. 1107-1111.
- Zelmann H.R., Mielke Z., Marechal Y. *J. Molec. Struct*. 1990. V. 237. P. 273-283.

17. **Burneau A., Genin F., Quiles F.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. N 22. P. 5020-5029.
18. **Слизнев В.В., Погонин А.Е., Ищенко А.А., Гиричев Г.В.** *Макрогетероциклы*. 2014. Т. 7. Вып. 1. С. 60-72.
19. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven J.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas Ö., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.** *Gaussian 03, Revision B.03*, 2003, Gaussian Inc. Pittsburgh PA.
20. **Becke A.D.** *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652.
21. **Adamo C., Barone V.** *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158-6169.
22. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865-3868.
23. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396.
24. **Perdew J.P.** *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 12. P. 8822-8824.
25. **Becke A.D.** *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. N 6. P. 3098-3100.
26. **Dunning J. J.** *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1024.
27. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** // <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
28. **Sipachev V.A.** *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1985. V. 121. N 1-2. P. 143 – 151.
29. **Sipachev V.A.** *Struct. Chem.* 2000. V. 11. N 2. P. 167-172.
30. **Sipachev V.A.** *J. Mol. Struct.* 2001. V. 567-568. P. 67 – 72.
31. **Linstrom P.J., Mallard W.G.** NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 692016.
17. **Burneau A., Genin F., Quiles F.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. N 22. P. 5020-5029.
18. **Sliznev V.V., Pogonin A.E., Ishenko A.A., Girichev G.V.** *Макрогетероциклы*. 2014. V. 7. N 1. P. 60-72 (in Russian).
19. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven J.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas Ö., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.** *Gaussian 03, Revision B.03*, 2003, Gaussian Inc. Pittsburgh PA.
20. **Becke A.D.** *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652.
21. **Adamo C., Barone V.** *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158-6169.
22. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865-3868.
23. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396.
24. **Perdew J.P.** *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 12. P. 8822-8824.
25. **Becke A.D.** *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. N 6. P. 3098-3100.
26. **Dunning J. J.** *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1024.
27. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** // <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
28. **Sipachev V.A.** *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1985. V. 121. N 1-2. P. 143 – 151.
29. **Sipachev V.A.** *Struct. Chem.* 2000. V. 11. N 2. P. 167-172.
30. **Sipachev V.A.** *J. Mol. Struct.* 2001. V. 567-568. P. 67 – 72.
31. **Linstrom P.J., Mallard W.G.** NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 692016.

Поступила в редакцию 23.05.2016  
Принята к опубликованию 05.07.2016

Received 23.05.2016  
Accepted 05.07.2016