

Э. В. Санин^{1,2}, А. И. Новиков³, А. Д. Рошаль^{1,2*}**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
2-(3-КУМАРОИЛ)БЕНЗОПИРИЛИЕВЫХ КАТИОНОВ**

Методами DFT и TD DFT исследованы спектральные свойства и структура 2-(3-кумароил)бензопирилиевых катионов, а также их нуклеофильных комплексов с молекулами ацетонитрила. Обнаружено, что для исследуемых катионов в основном состоянии характерно наличие двух конформеров с различным распределением положительного заряда между бензопирилиевым и кумариновым фрагментами. В возбуждённом состоянии количество конформеров увеличивается до трёх. Рассчитаны спектральные характеристики для наиболее устойчивых конформеров. Показано, что в растворах и в газовой фазе 2-(3-кумароил)бензопирилиевые катионы могут присутствовать в виде только одного наиболее устойчивого конформера. Проведено моделирование образования нуклеофильных комплексов 2-(3-кумароил)бензопирилиевых катионов с молекулами ацетонитрила. Обнаружено, что аномальное спектральное поведение 2-(3-кумароил)бензопирилиевых солей в растворах связано с образованием нуклеофильных комплексов с растворителем.

Ключевые слова: катионы бензопирилия, кумарины, конформационный анализ, межфрагментный перенос заряда, нуклеофильная сольватация.

Бензопирилиевые (БП) соли широко распространены в природе, где они встречаются в качестве растительных пигментов антоцианидинов и антоцианинов, а также используются при производстве продуктов питания и фармацевтических препаратов как пищевые красители, антиоксиданты и биологически активные соединения, обладающие Р-витаминной активностью и канцеростатическим действием [1–3]. Некоторые бензопирилиевые соли обладают интенсивной люминесценцией, что позволяет использовать их как кислотно-основные индикаторы при низких рН и в области H_0 .

Обычно к бензопирилиевому бициклу присоединён какой-либо другой ароматический фрагмент (например полигидроксифенильный в случае антоцианидинов), в результате чего соединения с БП бициклом имеют сложные спектральные свойства [4–7]. Так, в их спектрах поглощения существуют группы полос, представленные как локальными переходами, так и переходами с межфрагментным переносом заряда. Исследование спектральных свойств солей 2-фенилбензопирилия показало, что характеристики флуоресценции последних определяются конформацией молекул, которая, в свою очередь, может зависеть от специфического нуклеофильного взаимодействия БП фрагмента с молекулами основных растворителей [8, 9].

Ранее было показано, что образование нуклеофильных комплексов с молекулами растворителя стабилизирует возбуждённое состояние с перенесённым зарядом, что может вызывать образование структур ТИСТ (twisted intramolecular charge transfer), приводящих к гашению флуоресценции [9].

Ещё более интересными свойствами должны обладать молекулы, содержащие, помимо БП, другой спектрально активный хромофорный и флуорофорный фрагмент, например кумарин. Подобные молекулы могли бы

служить индикаторами, в которых заряженный БП бицикл выполнял бы роль антенны, а кумариновый хромофор осуществлял бы функцию генератора аналитического сигнала. Для интерпретации экспериментальных данных было бы важно иметь теоретическую модель, описывающую зависимость спектральных свойств кумариновых производных БП от их конформации, а также влияние нуклеофильной сольватации на устойчивость конформеров и перенос заряда между БП и кумариновым фрагментами.

В данной работе мы приводим результаты квантово-химического исследования структуры и спектральных свойств для группы кумароилбензопирилеиновых (КБП) катионов (ионов 6- R^1 -2-(7- R^2 -2-оксо-2*H*-хромен-3-ил)-хромения), структуры которых представлены на рис. 1.

Такая структура может быть отнесена к системам со "слабосвязанными хромофорами", взаимодействие между которыми определяется межфрагментным торсионным углом [10, 11]. Электронные переходы таких молекул, могут иметь как локальный характер (возбуждение локализовано на одном из фрагментов), так и быть связанными с межфрагментным переносом заряда при возбуждении. Конфигурационный состав длинноволнового перехода КБП катионов, определяющий их поглощение в видимой области и флуоресцентные свойства, включает с большим вкладом конфигурацию $\chi_{1 \rightarrow 1}$, соответствующую переходу между высшей заполненной (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) молекулярными орбиталями.

При отсутствии сопряжения в молекулах, где БП и кумариновый фрагменты ортогональны друг другу, ВЗМО локализована на кумариновой части молекулы, а НСМО – на бензопирилеиновом фрагменте (рис. 2). Длинноволновый электронный переход между такими орбиталями должен сопровождаться межфрагментным переносом заряда. Данный вывод подтверждается расчётами электронных спектров поглощения КБП катионов (табл. 1). При ортогональном расположении хромофорных фрагментов перенос заряда между этими фрагментами невозможен, и соответствующий длинноволновый электронный переход в КБП катионах запрещён – его сила осциллятора равна нулю.

Природа ВЗМО и НСМО не изменяется при введении заместителей в оба хромофорных фрагмента. Не изменяется и спектральное поведение КБП в случае ортогональности кумаринового и бензопирилеинового фрагментов (табл. 1).

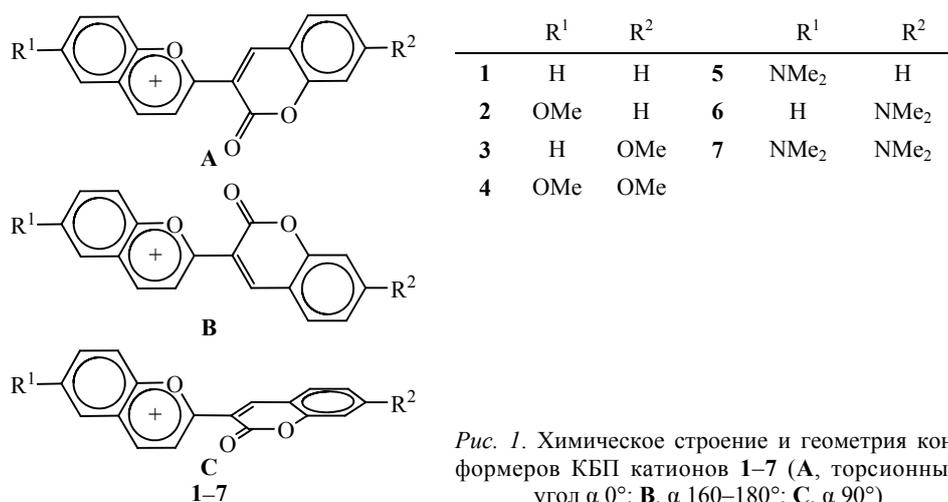


Рис. 1. Химическое строение и геометрия конформеров КБП катионов 1–7 (А, торсионный угол α 0°; В, α 160–180°; С, α 90°)

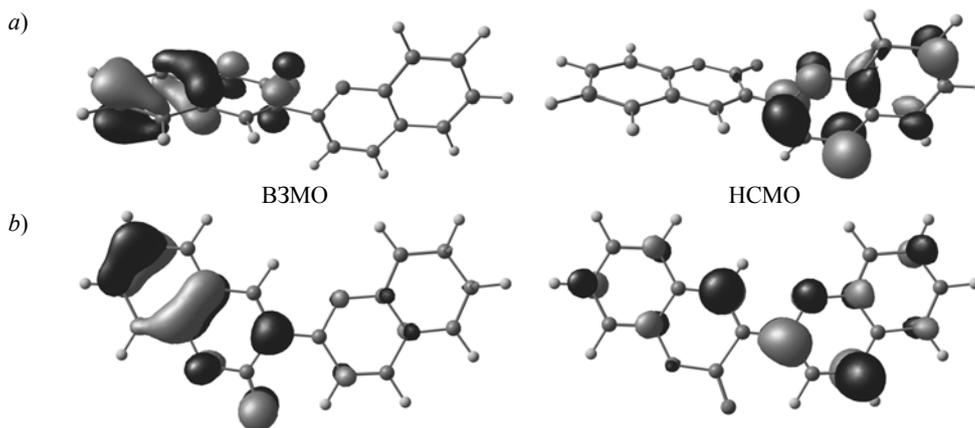


Рис. 2. Локализация ВЗМО и НСМО в КБП ионе **1** при а) ортогональном и б) плоском взаимном расположении фрагментов

Таблица 1

Спектральные характеристики конформеров катионов КБП 1–7*

Соединение	Конформер	$q_{\text{ВР}}(S_0)$, e^-	Энергии орбиталей, эВ		Параметры $S_0 \rightarrow S_1$ перехода			k_t , $s^{-1} \times 10^{-7}$
			$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НСМО}}$	E , эВ	ν , cm^{-1} (λ , нм)	f	
1	A	0.557	-9.96	-7.08	2.47	19920 (502)	0.013	0.35
	B	0.730	-9.90	-6.94	2.55	20620 (485)	0.014	0.40
	C	0.833	-9.59	-7.18	1.82	14680 (681)	0.000	–
2	A	0.734	-9.74	-6.86	2.52	20325 (492)	0.020	0.55
	B	0.755	-9.67	-6.74	2.58	20790 (481)	0.025	0.72
	C	0.849	-9.45	-6.89	1.98	15975 (626)	0.000	–
3	A	0.661	-9.59	-6.82	2.62	21050 (472)	0.053	1.57
	B	0.685	-9.56	-6.69	2.73	22025 (454)	0.060	1.94
	C	0.822	-9.14	-7.08	1.48	11920 (839)	0.000	–
4	A	0.695	-9.40	-6.64	2.62	21100 (474)	0.064	1.90
	B	0.718	-9.36	-6.50	2.70	21785 (459)	0.073	2.31
	C	0.838	-9.06	-6.78	1.71	13775 (726)	0.000	–
5	A	0.794	-9.12	-6.42	2.47	19960 (501)	0.048	1.28
	B	0.820	-9.02	-6.29	2.46	19800 (505)	0.044	1.15
	C	0.881	-9.21	-6.31	2.33	18830 (531)	0.000	–
6	A	0.589	-8.81	-6.35	2.46	19880 (503)	0.072	1.90
	B	0.615	-8.78	-6.23	2.56	20620 (485)	0.080	2.27
	C	0.797	-8.16	-6.83	0.82	6605 (1514)	0.000	–
7	A	0.685	-8.26	-5.84	2.31	18655 (536)	0.074	1.72
	B	0.706	-8.22	-5.72	2.35	18905 (529)	0.075	1.79
	C	0.839	-7.86	-6.02	1.37	11075 (903)	0.001	–

* $q_{\text{ВР}}(S_0)$ – заряд на бензопирилеовом фрагменте в основном релаксированном состоянии; E , ν , λ – соответственно энергия, волновое число, длина волны перехода $S_0 \rightarrow S_1$; f – сила осциллятора; k_t – константа скорости излучательной дезактивации.

Это отличает КБП от 2- и 3-фенилбензопирилеиновых катионов, которые при наличии заместителей в БП бицикле имеют локальный разрешённый длинноволновый переход. Спектральные характеристики соответствующей интенсивной полосы поглощения мало изменяются при повороте бокового фенильного фрагмента под влиянием различных стерических факторов [8].

При уплощении КБП катиона характер локализации ВЗМО меняется мало, в то время как НСМО частично делокализуется на кумариновый фрагмент (рис. 2). Степень делокализации орбиталей зависит от природы заместителей и растёт с увеличением электронодонорных свойств заместителей R^1 и R^2 . Уменьшение локальности орбиталей отражает более значительное перераспределение положительного заряда между фрагментами в основном состоянии, и, следовательно, приводит к уменьшению дальнейшего межфрагментного перераспределения заряда при возбуждении [12].

Для определения углов между фрагментами у конформеров с минимальной потенциальной энергией нами были рассчитаны барьеры вращения КБП катионов в основном состоянии. На рис. 3 приведена кривая потенциальной энергии для соединения **1**. На кривой, полученной для основного состояния, имеются два минимума, соответствующие конформерам с торсионными углами 0° (**A**) и $160\text{--}180^\circ$ (**B**). Структуры конформеров изображены на рис. 1. Расчёты показали, что наличие двух плоских конформеров характерно для всех производных КБП.

Несмотря на плоское строение, в конформерах **B** наблюдается большая локализация положительного заряда на БП бицикле по сравнению с конформером **A**. Различное межфрагментное перераспределение положительного

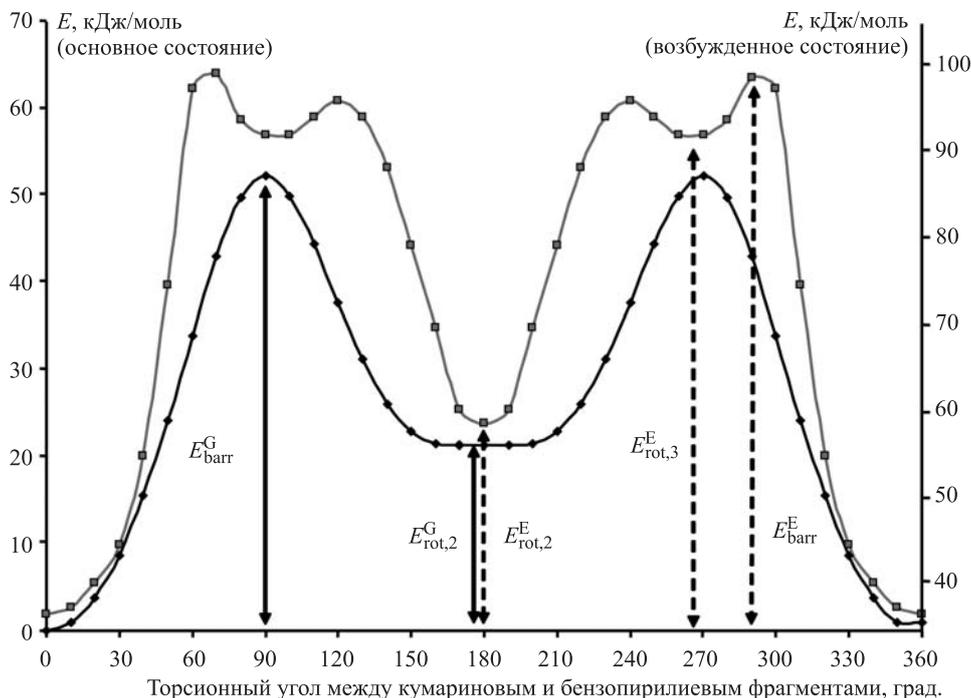


Рис. 3. Кривая зависимости изменения потенциальной энергии для КБП катиона **1** в основном и возбуждённом состояниях от угла между кумариновым и бензопирилеиновыми бициклами. E_{barr}^G и E_{barr}^E — барьеры вращения в основном и возбуждённом состояниях, $E_{\text{rot},2}^G$, $E_{\text{rot},2}^E$ и $E_{\text{rot},3}^E$ — энергии конформеров **B** и **C** относительно конформера **A** с наименьшей энергией в соответствующем состоянии

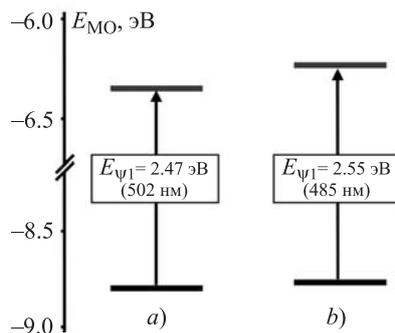


Рис. 4. Различия в энергиях орбиталей и длинноволнового электронного перехода (Ψ_1) у конформеров **A** и **B** (на примере КБП катиона **1**)

заряда в конформерах, по-видимому, обусловлено разным расстоянием между электрофильными центрами БП и кумариновой части катиона. Как видно по табл. 1, уменьшение заряда на БП фрагменте приводит к понижению энергии НСМО, при этом увеличение положительного заряда на кумариновом фрагменте существенного влияния на энергию ВЗМО не оказывает (рис. 4). В результате, бóльшая делокализация положительного заряда с БП на кумариновый фрагмент приводит к уменьшению разности энергий орбиталей и, соответственно, к снижению энергии длинноволнового электронного перехода. Поэтому конформер **B** поглощает свет в более коротковолновой области, чем конформер **A**.

Силы осциллятора переходов в обоих конформерах примерно одинаковы и не превышают значения 0.08. Используя уравнение Стриклера–Берга [13], можно оценить граничные значения констант излучательной дезактивации КБП. Значения, приведённые в табл. 1, находятся в интервале $(0.345\text{--}2.31) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, что объясняет достаточно низкую излучательную способность большинства соединений данного ряда [12].

Результаты конформационного анализа приведены в табл. 2. Как уже упоминалось выше, практически все конформеры, независимо от природы и положения заместителей, имеют плоское строение. Лишь у конформеров **B** соединений **3** и **4** наблюдается небольшое отклонение от планарности – минимумы потенциальной энергии находятся при торсионных углах 160° .

Минимум потенциальной энергии конформеров **B** ($E_{\text{rot},2}^G$ в табл. 1 и на рис. 3) на 18–22 кДж/моль выше, чем конформеров **A**. Для перехода между конформерами **A** и **B** необходимо преодолеть потенциальный барьер от 40–47 кДж/моль у КБП катионов с заместителями в БП бицикле до 59–74 кДж/моль у соединений с заместителями в кумариновом фрагменте. Приведённые значения позволяют сделать вывод о том, что КБП катионы существуют только в виде наиболее устойчивого конформера **A**, причём взаимопревращение конформеров **A** и **B** путём вращения одного из фрагментов катиона представляется маловероятным из-за высокого потенциального барьера.

В релаксированном возбуждённом состоянии на кривой потенциальной энергии появляется новый минимум энергии, соответствующий третьему конформеру **C** с ортогональным расположением БП и кумаринового фрагментов (рис. 1). Барьеры вращения соответствуют конформациям КБП с межфрагментными торсионными углами 60 и 120° . Различия в энергии плоских конформеров ($E_{\text{rot},2}^E$) незначительно превышают таковые в основном состоянии

Энергетические характеристики и структура конформеров*

Соединение	Электронное состояние	$\alpha_{\text{rot,B}}$, град.**	$\alpha_{\text{rot,C}}$, град.	$E_{\text{rot,B}}$, кДж/моль	$E_{\text{rot,C}}$, кДж/моль	α_{barr} , град.	E_{barr} , кДж/моль
1	S ₀	180	–	20.50	–	90	49.92
	S ₁	180	90	21.09	52.72	60; 120	57.91; 56.48
2	S ₀	180	–	21.17	–	90	73.51
	S ₁	180	90	24.27	69.41	60; 120	99.75; 92.22
3	S ₀	160; 200	–	18.70	–	90	39.87
	S ₁	180	90	19.41	42.43	60; 120	44.18; 42.03
4	S ₀	180	–	19.33	–	90	55.77
	S ₁	180	90	20.46	56.90	60; 120	71.84; 67.84
5	S ₀	180	–	20.42	–	90	59.20
	S ₁	180	90	22.47	58.12	60; 120	84.35; 78.29
6	S ₀	160; 200	–	21.76	–	90	46.94
	S ₁	180	90	23.05	49.37	60; 120	51.42; 49.75
7	S ₀	180	–	18.20	–	90	51.80
	S ₁	180	90	19.54	52.84	60; 120	64.89; 61.12

* $\alpha_{\text{rot,A}}$, $\alpha_{\text{rot,B}}$, $\alpha_{\text{rot,C}}$ – торсионные углы между фрагментами в конформерах А, В и С в основном и возбуждённом состояниях; α_{barr} – торсионные углы в максимумах потенциальной энергии; $E_{\text{rot,B}}$ – разность энергий конформеров А и В; $E_{\text{rot,C}}$ – разность энергий конформеров А и С; E_{barr} – энергия потенциального барьера (относительно энергии А в соответствующем состоянии).

** $\alpha_{\text{rot,A}} = 0^\circ$

(21–24 кДж/моль), а энергия конформера С отличается от энергии конформера А на значения $E_{\text{rot,C}}^E$ порядка 42–70 кДж/моль, сравнимые со значением барьеров вращения в основном состоянии. Таким образом, данные, приведённые в табл. 2, свидетельствуют, что в возбуждённом состоянии наиболее вероятным также будет образование конформера А.

Выше было отмечено, что бензопирилеиевые катионы способны образовывать нуклеофильные комплексы с молекулами основных растворителей. Исследование нуклеофильной сольватации фенилбензопирилеиевых катионов продемонстрировало значительное влияние этого явления на конформацию ионов и их спектральные свойства [9].

Нуклеофильную сольватацию моделировали для незамещённого КБП катиона 1 вместе с 10 молекулами ацетонитрила, повернутыми нуклеофильными центрами – атомами азота – в сторону катиона на расстоянии ~ 3.5 Å от плоскости последнего.

Комплекс, полученный после оптимизации взаимного расположения КБП катиона и молекул ацетонитрила, изображен на рис. 4а. Оказалось, что в процессе оптимизации большая часть молекул растворителя удаляется от катиона, однако некоторые из молекул, наоборот, сближаются с атомами водорода БП бицикла на расстояния до 2.4–3.0 Å. Две молекулы ацетонитрила выстраиваются на одной линии перпендикулярно плоскости БП фрагмента напротив центра тяжести положительного заряда. Расстояние между последним и атомами азота молекул ацетонитрила составляет ~ 3.0 Å. Аналогичный комплекс с такими же расстояниями между КБП катионом и молекулами растворителя образуется и в результате моделирования более простой системы – КБП с двумя молекулами растворителя (рис. 4б).

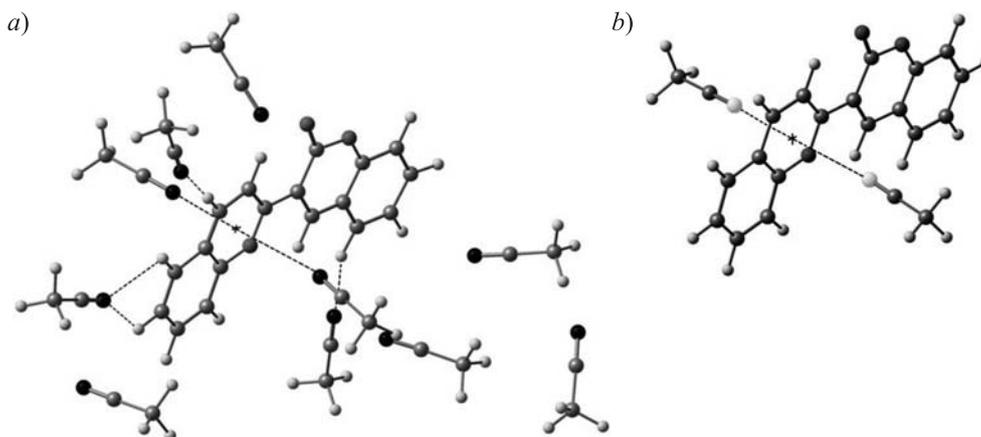


Рис. 4. Оптимизированная структура нуклеофильных комплексов КБП катиона **1** с десятью (а) и двумя (б) молекулами ацетонитрила

Значения зарядов на БП фрагменте и параметры электронных переходов комплексов приведены в табл. 3.

Как было показано ранее [12], дипольный момент КБП катиона при возбуждении обычно несколько возрастает, поэтому при переходе к полярным растворителям должен наблюдаться небольшой батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения за счёт понижения энергии более полярного возбуждённого состояния. Экспериментальные спектры перхлоратов КБП **1**, **4**, **7** демонстрируют обратную зависимость: в более полярных нуклеофильных растворителях, например в ацетонитриле, полосы поглощения претерпевают гипсохромный сдвиг [14].

Сравнение данных для соединения **1**, приведённых в табл. 1 и 3, показывают, что образование нуклеофильного комплекса препятствует делокализации положительного заряда на кумариновый фрагмент. Это приводит к увеличению разностей энергий между спектрально-активными орбиталями, и, соответственно, к повышению энергии длинноволнового электронного перехода.

Аналогичный вывод можно сделать на основании сравнения устойчивости нуклеофильных комплексов в основном и релаксированном возбуждённом состояниях. Оптимизация геометрии комплекса с двумя молекулами ацетонитрила в возбуждённом состоянии показала, что расстояние между молекулами растворителя и центром тяжести положительного заряда КБП катиона увеличивается до 3.25 Å.

Таблица 3

Заряды на БП фрагменте, параметры электронных переходов и геометрические параметры нуклеофильного комплекса **1 с 2-мя и 10-ю молекулами ацетонитрила***

Комплекс КБП катиона 1	q_{BP}, e^-	Энергии орбиталей, эВ			Параметры $S_0 \rightarrow S_1$ перехода			$l_{BP-Sol}, \text{Å}$
	S_0	E_{VZMO}	$E_{НСМО}$	$\Delta E_{МО}$	$E, \text{эВ}$	$\nu, \text{см}^{-1} (\lambda, \text{нм})$	f	
2 молекулы ацетонитрила	0.771	-7.08	-3.84	3.24	2.56	20620 (485)	0.018	3.02
10 молекул ацетонитрила	0.661	-6.88	-3.69	3.19	2.54	20485 (488)	0.015	3.05

* $\Delta E_{МО}$ – разность энергий ВЗМО и НСМО; l_{BP-Sol} – расстояние от атома азота ацетонитрила до центра тяжести положительного заряда на БП бицикле; остальные обозначения даны в табл. 1 и 2.

Положительный заряд на БП бицикле в возбуждённом состоянии уменьшается до $0.502 e^-$, таким образом, межфрагментный перенос заряда на кумариновый фрагмент составляет $+0.269 e^-$. Очевидно, что понижение положительного заряда на БП бицикле приводит к уменьшению устойчивости нуклеофильного комплекса. Таким образом, нуклеофильный комплекс в большей мере стабилизирует КБП катионы в основном состоянии, чем в возбуждённом, что приводит к увеличению разностей $E_{S1}-E_{S0}$ и повышению энергии перехода.

Проделанный теоретический анализ демонстрирует влияние конформационных преобразований и специфического сольватного взаимодействия на спектральные свойства производных бензопирилиевых катионов. В частности, полученные данные объясняют "аномальное" спектральное поведение солей КБП, а также некоторых других производных бензопирилия в полярных растворителях. Найденные закономерности могут быть полезны при создании новых хромофоров и флуорофоров, включающих пирилиевые и бензопирилиевые фрагменты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конформационный анализ КБП катионов 1–7, оптимизацию геометрии их комплексов с молекулами растворителя, а также расчёт спектров поглощения проводены методами DFT и TD DFT с использованием функционала B3LYP и базисом cc-pVDZ [15, 16], включённым в программный пакет Gaussian 09 [17]. Влияние окружения на строение и спектральные свойства КБП катионов не анализировали: все расчёты выполнены для газовой фазы.

Расчёты проведены с использованием вычислительных ресурсов объединённого вычислительного кластера НТК "Институт монокристаллов" и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант ДФФД 0112U007568).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Delgado-Vargas, A. R. Jiménez, O. Paredes-López, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **40**, 173 (2000).
2. R. E. Wrolstad, R. W. Durst, J. Lee, *Trends Food Sci. Technol.*, **16**, 423 (2005).
3. F. C. Stintzing, A. S. Stintzing, R. Carle, B. Frei, R. E. Wrolstad, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 6172 (2002).
4. A. M. Diniz, R. Gomes, A. J. Parola, C. A. T. Laia, F. Pina, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 719 (2009).
5. M. Elhabiri, P. Figueiredo, F. George, J.-P. Cornard, A. Fougerousse, J.-C. Merlin, R. Brouillard, *Can. J. Chem.*, **74**, 697 (1996).
6. I. Kása, I. Hornyák, T. Hámosi, J. Körösi, *Period. Polytech., Chem. Eng.*, **36**, 13 (1992).
7. A. D. Roshal, A. V. Grigorovich, D. Yu. Minayev, S. I. Egorova, *Funct. Mater.*, **4**, 584 (1997).
8. A. D. Roshal, D. Yu. Minayev, V. L. Koval, A. I. Novikov, *Opt. Spectrosc.*, **85**, 705 (1998).
9. A. D. Roshal, D. Yu. Minayev, Yu. F. Pedash, A. I. Novikov, *Pol. J. Chem.*, **76**, 1301 (2002).
10. Г. В. Майер, В. И. Данилова, *Квантовая химия, строение и фотоника молекул*, Изд-во ТГУ, Томск, 1984.
11. Г. В. Майер, В. Я. Артюхов, О. К. Базыль, Т. Н. Копылова, Р. Т. Кузнецова, Н. Р. Риб, И. В. Соколова, *Электронно-возбуждённые состояния и фотохимия органических соединений*, Наука, Москва, 1997.

12. E. V. Sanin, A. I. Novikov, A. D. Roshal, in *Proceedings of VII International Scientific Conference in Chemistry, Kiev–Toulouse*, Kiev, 2013, p. 143. URL <https://www.researchgate.net/publication/259189193>.
13. S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.*, **37**, 814 (1962).
14. E. V. Sanin, A. I. Novikov, A. D. Roshal, *Funct. Mater.*, **20**, 366 (2013).
15. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
16. D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993).
17. 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 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, 2010.

¹ *НИИ химии Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61022, Украина*
e-mail: alexandre.d.rochal@univer.kharkov.ua

Поступило 24.01.2014

² *НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина*
e-mail: saninedward@gmail.com

³ *Харьковский национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", ул. Полтавский Шлях, 192, Харьков 61034, Украина*
e-mail: nai_56@mail.ru