

Т. И. Вакульская, В. А. Шагун, Л. И. Ларина,
В. А. Лопырев

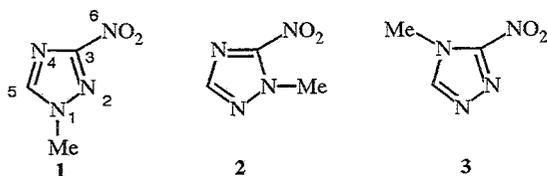
ЭПР И ПОЛЯРОГРАФИЯ НИТРОАЗОЛОВ

7*. АНИОН-РАДИКАЛЫ ИЗОМЕРОВ N-МЕТИЛ-С-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Методами полярографии, ЭПР и квантовой химии изучены анион-радикалы N-метилзамещенных 3-нитро-1,2,4-триазола. Проанализировано различие электрохимического поведения N-метильных изомеров 3-нитро-1,2,4-триазола. Квантово-химическими методами исследованы спиновые распределения в их анион-радикалах. Полученные теоретические данные находятся в плохом согласии с экспериментом. С помощью вариации структурных характеристик анион-радикалов выделены внутренние геометрические параметры, оказывающие наибольшее влияние на спиновые распределения. Минимизацией функционала, описывающего расогласованность теоретического и экспериментального спиновых распределений на магнитных ядрах, установлены геометрические структуры исследованных изомеров. Рассчитанные константы СТС магнитоактивных ядер в полученных структурах хорошо согласуются с экспериментом. Исследовано влияние эффектов сольватации на параметры электронной структуры анион-радикалов нитротриазола. Наиболее стабильными оказались гидратные комплексы с четырьмя молекулами воды. Структурная деформация сольватированных анион-радикалов происходит в том же направлении, что и при минимизации функционала.

Ключевые слова: N-метил-С-нитро-1,2,4-триазолы, анион-радикалы, квантово-химические расчеты, ЭПР.

Замена водорода у атома азота в нитроазолах на метильную группу приводит к сдвигу потенциалов восстановления в область отрицательных значений. В результате такой замены перенос первого электрона становится обратимым процессом, что позволяет наблюдать первичные анион-радикалы N-метилированных нитроазолов [1—3]. В данной работе исследована стереоселективность влияния метильной группы на электрохимическое восстановление важных с точки зрения синтетической химии [4] изомеров N-метилпроизводных С-нитро-1,2,4-триазола: 1-метил-3-нитро- (1), 1-метил-5-нитро- (2) и 3-нитро-4-метил- (3) 1,2,4-триазола. Рассмотрены основные квантово-химические модели влияния внутримолекулярных конформационных деформаций на основные магниторезонансные параметры ЭПР в анион-радикалах соединений 1—3*².



* Сообщение 6 см. [1].

^{#2} Принятая в расчетах нумерация атомов в молекулах приведена на структурной формуле 1.

Все три изомера восстанавливаются в ацетонитриле на ртутном каплюющем электроде при более отрицательных потенциалах, чем сам 3(5)-нитро-1,2,4-триазол [1]; при этом прослеживается явная зависимость электрохимического поведения соединений 1—3 от положения метильной группы в триазольном цикле (рис. 1). Сдвиги потенциалов первой и второй волн для всех изомеров различны, причем протяженность плато между ними увеличивается в следующем порядке: $3 < 2 < 1$ (табл. 1).

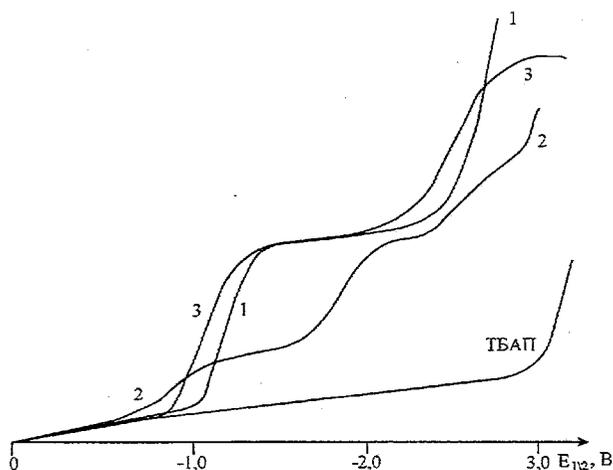


Рис. 1. Полярограммы соединений 1—3 в ацетонитриле на фоне ТВАП

В этой же последовательности наблюдается и возрастание степени затруднения переноса как первого, так и второго электрона по сравнению с 3(5)-нитро-1,2,4-триазолом [1], т. е. существует заметное влияние метильной группы на величину щели между энергетическими уровнями нижних вакантных МО. Восстановление 1 в ацетонитриле происходит в две стадии. Первая волна — обратимая одноэлектронная, вторая — 3-электронная (полярограмма 1 на рис. 1). Изомер 2 восстанавливается в две одноэлектронные стадии, причем первая волна также соответствует обратимому переносу электрона (полярограмма 2 на рис. 1). В отличие от производных 1 и 2 соединение 3 дает на полярограмме три волны. Суммарная высота двух первых волн едва достигает одноэлектронного уровня (волны пологие, необратимые). Восстанавливается изомер 3 значительно легче остальных (полярограмма 3 на рис. 1; табл. 1). При повышении концентрации деполаризатора на порядок до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л первая волна приобретает раздвоенный характер, но соотношение высот волн не изменяется. Это свидетельствует о повышенной адсорбции вещества на электроде.

Т а б л и ц а 1

Потенциалы восстановления (В) изомерных N-метил-С-нитро-1,2,4-триазолов и константы СТС (мТл) их анион-радикалов

Изомер	$E'_{1/2}$	$E''_{1/2}$	$\alpha_{N^{NO_2}}$	α_{N1}	α_{N2}	α_{N4}	α_H	$\alpha_{H^{CH_3}}$
1	-1.17	-2.68	1.150	0.050	0.150	0.120	0.460	0.050
2	-1.06	-2.43	1.180	0.140	0.110	0.400	0.280	0.025
3	-0.85	-1.80						
		-2.54	1.105	0.130	0.240	0.130	0.120	0.020

Несмотря на различия в механизмах восстановления изомеров 1—3, в спектрах ЭПР при потенциалах, соответствующих первым волнам восстановления, для соединений 1 и 2 наблюдаются хорошо разрешенные сигналы первичных анион-радикалов (табл. 1, рис. 2 а, б). Для соединения 3 также регистрируется хорошо разрешенный сигнал ЭПР (рис. 2 в), который

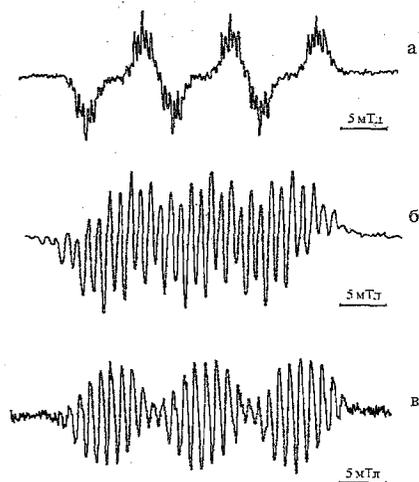


Рис. 2. Спектры ЭПР, полученные при электрохимическом восстановлении соединений: а — 1; б — 2; в — 3

по характеру сверхтонкой структуры (СТС) также следует отнести к первичному анион-радикалу, но возникающему при потенциалах свыше 2 В, т. е. фактически при потенциалах второй волны. По-видимому, только при этих потенциалах происходит разрушение адсорбционного слоя и становится возможным восстановление нейтральных молекул до первичных анион-радикалов; СТС сигналов ЭПР обусловлена всеми магнитными ядрами молекул, причем на нитрогруппе во всех анион-радикалах сосредоточена примерно половина спиновой плотности (табл. 1).

Изменение положения метильной группы вызывает существенное перераспределение спиновой плотности между атомами азота триазольного цикла и особенно сильно сказывается на протонной константе. Значения константы $a_N^{NO_2}$ варьируют в пределах 5—7%. Анализ спиновых плотностей на магнитных ядрах триазольного цикла показывает, что в анион-радикале соединения 1 практически эквивалентны «пиридиновые» атомы азота, в то время как в анион-радикалах изомеров 2 и 3 эквивалентны один из «пиридиновых» и «пиррольный» атомы азота (табл. 1). Такой характер спиновых распределений, связанный с расположением метильной группы в триазольном цикле, находит отражение в структурах низших свободных молекулярных орбиталей (LUMO) наиболее стабильных стационарных

Таблица 2

Вклады (ρ^s) АО магнитно-активных атомов триазольного цикла в LUMO, относительные устойчивости (ΔE , ккал/моль) и барьеры внутреннего вращения нитрогруппы ($E_{вр}$, ккал/моль) нейтральных изолированных изомеров 1—3 (данные метода MNDO)

Соединение	$(\rho^s)^2 \cdot 10^3$			ΔE^*	$E_{вр}$
	N ₁	N ₂	N ₄		
1	0.10	0.36	0.32	0.0	2.3
2	0.33	0.31	1.41	5.0	1.6
3	0.38	0.97	0.41	1.8	1.3

* $\Delta H_f(I) = 58,4$ ккал/моль.

состояний изолированных нейтральных молекул 1—3. Сравнительный анализ состава LUMO позволяет отметить явно прослеживающуюся качественную связь между соответствующими спиновыми заселенностями и величинами констант СТС (табл. 1 и 2). Этот факт дает основание надеяться на удовлетворительную передачу квантово-химическими методами спинового распределения и, как следствие, экспериментальных констант СТС.

Однако пробные расчеты, выполненные в формализме UMP2/6-31G*, привели к значениям констант СТВ, даже качественно не согласующимся с экспериментальными (табл. 1 и 3). Рассматривались два состояния анион-радикалов соединений 1—3 (исключая псевдовыврожденные). Первое, наиболее стабильное, — с почти плоским расположением нитрогруппы относительно пятичленного цикла (*a*), второе — с ее близкой к ортогональной ориентацией (*b*). Различия основных геометрических параметров этих ротамеров невелико, за исключением двугранного угла α (табл. 4).

Таблица 3

Рассчитанные изотропные константы СТС (мТл)
анион-радикалов соединений 1—3

Радикал	Состояние	a_1	a_2	a_4	a_6
1	a	0.12	1.10	0.56	1.54
	b	0.41	0.87	0.06	2.69
2	a	0.55	0.58	0.52	1.57
	b	0.21	0.01	0.32	3.11
3	a	0.42	0.81	0.35	1.75
	b	0.39	0.16	0.47	2.43

Применение узконаправленных методов с целью улучшения согласия с экспериментом привело в некоторых вариантах лишь к незначительным положительным результатам. Геометрические характеристики анион-радикалов соединений 1—3, в дальнейшем использовавшиеся в полуэмпирических расчетах, были оптимизированы в приближении UHF/MNDO. Применялись также геометрические наборы (табл. 4), не приведшие в целом к улучшению. Полученные методами INDO и UHF/MNDO спиновые заселенности различаются довольно существенно, причем в обоих вариантах константы СТС, вычисленные по соотношению [5]: $a = K\rho^s$, где ρ^s — спиновая заселенность *s*-орбитали атома, k — константа, равная 379,34 Э для ядра атома N, плохо согласуются с экспериментом (табл. 5). Попытка использовать в расчетах величин $a_N^{NO_2}$ полуэмпирические уравнения, полученные для нитросоединений в ацетонитриле [6] и для ароматических нитроксильных радикалов [7], не дала сколь-нибудь заметного улучшения результатов. Обращение к полуэмпирическим методам (MNDO-UHF-QA, MINDO/3-RHF-CI, MNDO-RHF-CI), анализ применимости которых для оценок констант СТС большого ряда π -радикалов [8] продемонстрировал достаточную эффективность двух последних приближений, также не привело к существенному улучшению согласия с экспериментом (табл. 5).

Полученные результаты указывают на то, что реальные (сольватированные) структуры радикалов соединений 1—3 несколько отличаются от использованных в расчетах. С другой стороны, проведенный анализ электронного строения ротационных конформеров показывает, что от стереохимии радикалов сильно зависит распределение спиновой плотности. Поэтому была предпринята попытка с помощью независимого геометрического варьирования выделить основные количественно значимые структурные параметры, оказывающие наиболее сильное влияние на спиновые заселенности. Оценка «отклика» распределения спиновой плотности на

Геометрические параметры, относительные устойчивости (ΔE , ккал/моль)*
и барьеры внутреннего вращения нитрогруппы ($E_{ВР}$, ккал/моль) анион-радикалов соединений 1—3

Радикал	Состояние	l_{ij} , Å					φ_{ijk} , град.				α^{*2}	ΔE	$E_{ВР}$
		1-2	2-3	3-4	4-5	3-6	1-2-3	2-3-4	3-4-5	2-3-6			
1	a	1.351	1.326	1.371	1.288	1.366	102.6	113.7	102.9	123.1	0.0	0.0	2.0
	b	1.347	1.319	1.362	1.294	1.381	101.6	114.1	101.2	122.9	67.8	1.7	2.0
2	a	1.352	1.351	1.318	1.338	1.369	108.8	109.9	102.6	123.6	0.0	0.0	3.8
	b	1.346	1.348	1.304	1.349	1.460	107.2	113.2	101.3	121.9	88.2	3.1	3.8
3	a	1.364	1.302	1.347	1.355	1.370	107.4	110.1	103.1	127.0	0.0	0.0	3.6
	b	1.355	1.294	1.365	1.348	1.385	107.0	112.3	102.9	125.8	84.6	2.9	3.6

* Полные энергии конформеров 1a, 2a и 3a составляют 483,4201, 483,4410 и 483,4250 а. е. соответственно.

² В целях сохранения однозначности с учетом зависимости пирамидальности атома N(6) от угла вращения принято, что α — угол, образованный плоскостями N₂C₃N₄ и C₃O₇O₈.

Таблица 6

Геометрические параметры минимизированных по функционалу F анион-радикальных структур соединений 1—3

Радикал	l_{ij} , Å					φ_{ijk} , град.				d_1^* , Å	d_2^{*2} , Å	α , град.
	1-2	2-3	3-4	4-5	3-6	1-2-3	2-3-4	3-4-5	2-3-6			
1	1.393	1.283	1.532	1.382	1.380	108.4	112.1	101.1	123,7	0.170	-0.081	10.9
2	1.403	1.422	1.362	1.420	1.420	104.7	109.8	103.0	126,3	0.058	0.102	3.3
3	1.312	1.309	1.419	1.417	1.428	109.1	108.0	104.6	130,2	-0.017	-0.120	1.9

* Знак минус означает выход атома азота нитрогруппы из плоскости C₃O₇O₈ в полупространство связи N(4)—C(5).

² Знак минус означает отклонение атома азота от плоскости валентно-связанных с ним атомов, увеличивающее межатомное расстояние с ближайшим к нему атомом кислорода.

Константы СТС (мТл) анион-радикалов соединений 1—3

Радикал	Центр	UHF QA MNDO	UHF MNDO	RHF CI MNDO	INDO	RHF CI MNDO/3
1	1	0.02	0.05	0.03	0.18	0.04
	2	0.03	0.10	0.08	0.44	0.08
	4	0.00	0.00	-0.01	0.34	-0.05
	6	1.07	3.26	2.01	1.25	2.43
2	1	0.02	0.10	0.05	0.06	-0.01
	2	0.01	0.02	0.01	0.17	0.02
	4	0.06	0.15	0.10	0.34	0.11
	6	0.99	3.31	1.91	1.61	1.35
3	1	0.00	0.00	-0.02	0.06	-0.02
	2	0.05	0.15	0.09	0.35	0.10
	4	0.07	0.21	0.10	0.12	0.15
	6	0.91	2.91	1.63	1.35	1.87

геометрическую деформацию осуществлялась вблизи стационарных состояний радикалов соединений 1—3 путем попеременного варьирования внутренних координат, а также их некоторых комбинаций с оптимизацией всех остальных параметров. Подобный подход позволил, не слишком удаляясь от стартового стационарного состояния на потенциальной поверхности внутримолекулярных деформаций, оценить степень и направление изменений спиновых заселенностей различных атомов. Учитывая большой объем вычислений и опираясь на первоначально полученные оценки констант (табл. 3 и 5), сканирование геометрических параметров проводилось в рамках UHF/MNDO-приближения.

В результате реализации этого подхода выделены три параметра, вариации которых, не приводя к резкому понижению относительной устойчивости соответствующего радикала, кардинально влияют на спиновые заселенности. К таким параметрам относятся показатели пирамидальности атомов азота нитрогруппы (d_1) и «пиррольного» (d_2), а также двугранный угол (α) между плоскостями триазольного цикла и нитрогруппы. Нетрудно заметить, что все три параметра в первую очередь определяют ориентацию неподеленных пар электронов и их взаимное влияние. Варьирование двугранного угла (на примере анион-радикала соединения 1, рис. 3) в приближении «жесткого ротатора» вблизи стационарного состояния в интервале 0—90 °С дает широкую область изменений a_i . Эта область, по

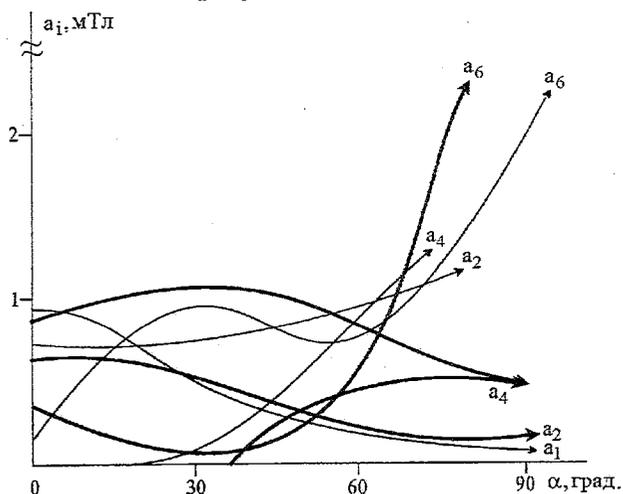


Рис. 3. Зависимости констант СТС анион-радикала соединения 1 от угла вращения α (тонкая линия — в приближении «жесткого ротатора», жирная линия для свободного вращения)

крайней мере, включает экспериментальные значения спиновых заселенностей атомов азота «пиррольного» типа и нитрогруппы. Свободное варьирование двугранного угла, что по сути означает отказ от приближения «жесткого ротатора» и вовлечение в процесс вариации параметра пирамидальности, приводит к существенному изменению поведения величин a_i (рис. 3). Это свидетельствует о значительном влиянии пирамидальности на характер спинового распределения. Независимое варьирование параметра пирамидальности «пиррольного» атома азота (рис. 4) в пределах 0.0—0.3 Å также значительно изменяет его константу. При этом экспериментальное значение лежит в области допустимых величин.

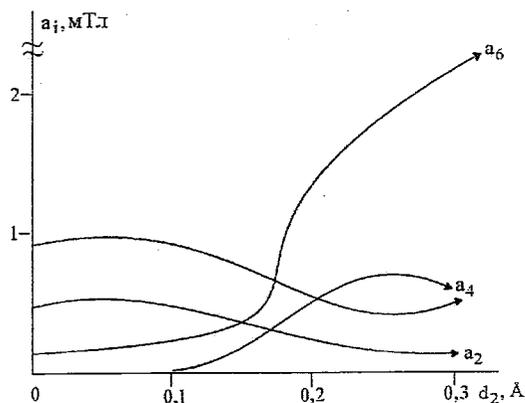


Рис. 4. Зависимости констант СТС анион-радикала соединения 1 от степени пирамидальности атома N₄

На рис. 5 приведено сечение поверхности потенциальной энергии в координатах α и d_1 . Независимое варьирование параметров α , d_1 и d_2 проводилось вблизи стационарного состояния с допустимой вариацией полной энергии, не превышающей 20 ккал/моль, и осуществлялось таким образом, чтобы минимизировать функционал:

$$F(a_1(x_i), a_2(x_i), a_N(x_i)) = \sum_{i=1}^N |a_i \text{ теор.} - a_i \text{ эксп.}|$$

где x_i — внутренние координаты анион-радикала. Тем самым негласно принято, что на геометрическую реорганизацию анион-радикалов изомеров 1—3 в MNDO приближении при переходе от изолированного состояния к сольватированному требуются энергии не более 20 ккал/моль, что показано ниже. Данный подход позволил установить структуры радикалов соединений 1—3 (табл. 6) с распределениями спиновой плотности и соответственно константами СТС, практически количественно согласующимися с экспериментом (табл. 1 и 7).

Т а б л и ц а 7

Константы СТС (мТл) анион-радикалов соединений 1—3

Радикал	a_1	a_2	a_4	a_6
1	0.13	0.25	0.14	1.12
2	0.13	0.11	0.31	1.19
3	0.05	0.18	0.15	1.16

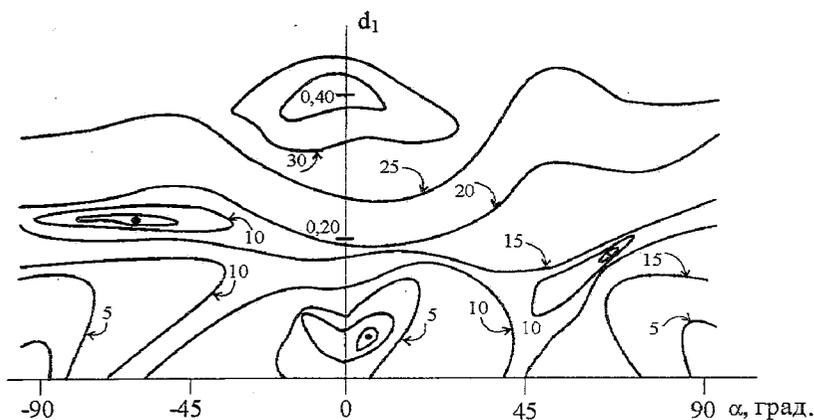


Рис. 5. Сечение поверхности потенциальной энергии в координатах α и d_1

Естественно, возникает необходимость хотя бы в качественном обосновании результатов проведенной геометрической реорганизации. С этой целью рассмотрена квантово-химическая модель влияния сольватного окружения на структурные параметры и электронное строение анион-радикалов изомеров 1—3. Роль сольватной оболочки играли молекулы воды. Энергия сольватации оценивалась как разность между полными энергиями полигидратного комплекса и изолированных молекул субстрата и воды. Чтобы не нарушать целостности в сравнительном анализе полученных данных, все квантово-химические расчеты проведены полуэмпирическим методом UHF/MNDO.

Для определения оптимального числа частиц в первой гидратной оболочке анион-радикалов соединений 1—3 были рассчитаны энергии комплексов с 3, 4, 6 и 7 молекулами воды. Наиболее предпочтительной представляется форма с четырьмя молекулами воды, «энергия сольватации» для которой в пересчете на одну молекулу воды составляет -22.1, -17.4 и -18.6 ккал/моль для соединений 1, 2 и 3 соответственно. С дальнейшим увеличением числа молекул воды соотносится «дестабилизация» системы. Сольватация сопровождается незначительным электронным переносом с анион-радикала на гидратную оболочку. Избыточный отрицательный заряд на молекулах H_2O в среднем 0.04—0.06.

Более существенна структурная перестройка субстрата, которая ведет к сближению с соответствующей геометрией, полученной в результате F -минимизации. При этом энергия внутримолекулярной геометрической деформации анион-радикалов соединений 1—3 не превышает 20 ккал/моль, т. е. той максимальной величины, которая допускалась при поиске

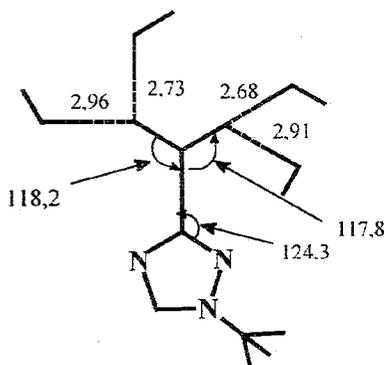
Таблица 8

Геометрические параметры и константы СТС (мГл) тетрагидратных комплексов анион-радикалов соединений 1—3

Радикал	a_1	a_2	a_4	a_6	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$\alpha, \text{град.}$
1	0.02	0.05	0.04	1.10	0.141	-0.046	8.6
2	0.08	0.13	0.28	1.23	0.087	0.064	7.4
3	0.08	0.24	0.10	1.21	0.021	-0.96	3.7

F-стационарных состояний. Хотя для комплексов $AP^{\cdot-} \dots nH_2O$ вычисленные константы СТС все же не становятся количественно сопоставимыми с экспериментальными (табл. 8), однако качественно передаются основные тенденции их изменений.

Расчитанные расщепления на магнитном ядре атома азота нитрогруппы в анион-радикалах изомеров 1—3 в водной среде близки к экспериментальным. Менее удовлетворительное согласие наблюдается для атомов азота триазольных циклов, что можно объяснить несовершенством модели сольватации, учету которой только для нитрогруппы соответствует следующее строение тетрагидратного комплекса:



Вовлечение дополнительных молекул воды во взаимодействие с триазольным циклом, вероятно, могло бы привести к улучшению результатов.

Одна из возможных проверок большей эффективности подхода *F*-минимизации или сольватной модели по сравнению со стандартным способом оценки расщеплений сводится к расчету констант СТС для атома Н(9) в анион-радикалах соединений 1—3. Полученные значения $a_H = k\rho^S$, где $k = 539.86$ Э и ρ^S — спиновая заселенность S-орбитали атома, неплохо согласуются с экспериментом в первом упомянутом выше варианте [$a_H = 0.36$ (1), 0.21 (2), 0.08 (3)], удовлетворительно коррелируют во втором [$a_H = 0.53$ (1), 0.24 (2), 0.23 (3)] и отчасти в третьем [$a_H = 0.64$ (1), 0.19 (2), 0.21 (3)]. Таким образом, использование процедуры *F*-минимизации при варьировании «количественно значимых» внутренних геометрических параметров может помочь опосредованно оценить электронные и структурные преобразования, связанные с внешним влиянием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитротриазолы 1—3 получали по методикам работ [9, 10] и очищали вакуумной сублимацией непосредственно перед использованием. Полярограммы записывали на полярографах ОН-102 и ОН-105 (Венгрия) относительно насыщенного каломельного электрода на фоне тетра-*n*-бутиламмонийперхлората (ТБАП) с использованием ртутного каплющего электрода с принудительным отрывом капли ($m^{2/3} t^{-1/6} = 1.5 \text{ мг}^{2/3} \text{ с}^{-1/2}$). В качестве стандартного вещества применяли свежеочищенный нитробензол. Рабочая концентрация деполаризатора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ЭХГ анион-радикала осуществляли в специальных электрохимических ячейках, предварительно обескислороженных последовательным замораживанием и размораживанием растворов под вакуумом, а затем заполненных аргоном, очищенным над калий-натриевым сплавом. Спектры

ЭПР снимали на спектрометре РЭ-1307 со стабилизацией резонансных условий. Симуляцию спектров ЭПР проводили с учетом лоренцевой формы линии и ширины индивидуальной компоненты в пределах 0.015—0.04 мТл [1].

Расчет геометрических характеристик соединений 1—3 методом UMP2/6-31G* осуществляли с использованием комплекса программ GAMMES-95 [11]. Изотропную (сферически симметричную) составляющую расщепления неэмпирически определяли через спиновую плотность на ядре [12]. Основная часть полуэмпирических расчетов выполнена с использованием компьютерных пакетов МОРАС и АМРАС. Процедура минимизации функционала построена на основе метода поочередного изменения переменных (Гаусса—Зейделя). В качестве независимых координат выбраны структурные параметры d_1 , d_2 и α . При достижении граничных условий ($\Delta E \geq 20$ ккал/моль) возврат в энергетически разрешенную для вариаций область осуществлялся с использованием метода проектирования вектора-градиента. Варьирование линейных параметров в процессе минимизации осуществлялось с шагом 0.05 Å, а угловых — 3°. Вблизи F-стационарных состояний шаг уменьшался до 0.005 Å и 0.2° соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. И. Вакульская, Т. Н. Рахматулина, М. С. Певзнер, Т. П. Кофман, В. А. Лопырев, *ХГС*, № 3, 343 (1987).
2. Т. И. Вакульская, Л. И. Ларина, О. Б. Нефедова, В. А. Лопырев, *ХГС*, № 4, 523 (1982).
3. Т. И. Вакульская, Л. И. Ларина, О. Б. Нефедова, Л. П. Петухов, М. Г. Воронков, В. А. Лопырев, *ХГС*, № 10, 1398 (1979).
4. В. В. Мельников, М. С. Певзнер, В. В. Столпакова, Л. Ф. Хорькова, *ХГС*, №3, 409 (1971).
5. J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate MO Theory*, McGraw-Hill, N. Y. (1970).
6. S. H. Glarum, J. H. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2181 (1964).
7. P. V. Ayscough, F. P. Sargent, *J. Chem. Soc. (B)*, 907 (1966).
8. K. Morihashi, H. Takase, O. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2113 (1990).
9. Л. И. Багал, М. С. Певзнер, А. Н. Фролов, Н. И. Шелудякова, *ХГС*, № 2, 259 (1970).
10. Л. И. Багал, М. С. Певзнер, Н. И. Шелудякова, В. М. Керусов, *ХГС*, № 2, 265 (1970).
11. M. H. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Beatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nquyen, S. I. Su, L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
12. W. Weltner, *Magnetic Atoms and Molecules*, N. Y., Van Nostrand, 422 (1983).

Иркутский институт химии СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: vti@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 16.11.98