

Аддитивные свойства молекулярной магнитной восприимчивости хлорзамещенных нафталинов

К. Ф. Шеберстов,^а В. А. Чертков^{б*}

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

^бМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, корп. 3.

Факс: (495) 932 8846. E-mail: chertkov@org.chem.msu.ru

Предложен новый метод расчета тензора молекулярной магнитной восприимчивости ароматических систем, основанный на аддитивных схемах. Возможности метода проанализированы на серии хлорзамещенных нафталинов. Показано, что данные для замещенных нафталинов могут быть получены исходя из тензора молекулярной магнитной восприимчивости нафталина и инкрементов, описывающих замещение атома водорода на хлор. Результаты применения аддитивных схем хорошо согласуются с результатами прямого квантово-химического расчета.

Ключевые слова: анизотропия и ромбичность магнитной восприимчивости, аддитивность, ароматичность, хлорзамещенные нафталины, неэмпирические расчеты.

В химических исследованиях продуктивен подход, при котором свойства сложных объектов представляются как совокупность свойств составных частей. Аддитивные схемы важны в практическом плане, поскольку в них моделирование сложных систем реализуется через расчет фрагментов, которые могут быть адекватно вычислены средствами современной квантовой химии.

Магнитная восприимчивость является важным физико-химическим свойством, способным служить источником информации о структуре и внутренней динамике молекул^{1–5}. Объемная магнитная восприимчивость вещества — это симметричный тензор второго ранга, связывающий наведенную внешним магнитным полем в единичном объеме намагниченность \vec{M} с напряженностью этого поля \vec{H} , $M_i = \chi_{ij} H_j$, где индексы i, j обозначают компоненты x, y, z . Определяемая таким образом величина безразмерна, поэтому иногда удобно пользоваться молярной магнитной восприимчивостью $\chi_{\text{mol}} = M \chi_v / \rho$, где M — молярная масса, а ρ — плотность вещества. В настоящей работе изучена молекулярная магнитная восприимчивость (χ_m), связанная с молярной соотношением $\chi_m = \chi_{\text{mol}} / N_A$, она измеряется в метрах кубических на одну молекулу^{2,3}, и в дальнейшем для краткости именно эту величину мы обозначаем как магнитная восприимчивость χ .

В начале XX века было сформулировано правило Паскаля: изотропная магнитная восприимчивость ($\chi_{\text{iso}} = (1/3)\sum\chi_{ii}$) представляется в виде суммы атомарных вкладов и корректирующего фактора, зависящего от характера химической связи¹. Это правило послужило основой для создания полуэмпирического метода вычисления диамагнитных восприимчивостей

алканов⁴. Отмечалось, что данный подход хорошо применим к насыщенным углеводородам, но хуже к алкенам, алкинам и ароматическим системам⁵. В результате теоретических исследований созданы квантово-химические методы IGAIM (individual gauges for atoms in molecule)^{6,7} и GIAO (gauge-including atomic orbitals)⁸, в которых магнитные свойства молекул (магнитная восприимчивость и константы ядерного магнитного экранирования) представляются в виде разложения по базисным атомарным функциям. Для моделирования изотропной магнитной восприимчивости также использовался подход QSPR.⁹ При исследовании¹⁰ синтетического олигонуклеотида (додекамера Дикерсона) показано, что покомпонентное суммирование тензоров магнитной восприимчивости от всех нуклеиновых остатков, входящих в молекулу, дает хорошо согласующуюся с экспериментом величину для молекулы ДНК, из чего был сделан вывод об отсутствии высокой конформационной мобильности объекта.

При изучении¹¹ аддитивных свойств тензора молекулярной магнитной восприимчивости хлор- и фторзамещенных бензолов на уровне атомарных вкладов установлено, что атомарные вклады зависят не только от характера связей, но и от электронного состояния ароматической системы. Предложено¹¹ несколько последовательно усложняющихся моделей, из которых наиболее точная получалась при учете трех различных атомарных вкладов углерода. Раздельно учитывали атомы углерода, связанные и не связанные непосредственно с заместителем, а также дополнительно выделяли ту группу атомов углерода, у которых заместитель находился в *орто*-положении. Схожая ситуация наблюдалась для аддитивных расчетов

дальних КССВ углерод—протон в замещенных бензолах^{12,13}. Описано, что аддитивное значение КССВ может быть рассчитано на основе константы в бензоле, суммы линейных членов и квадратичных поправок, компенсирующих взаимное влияние заместителей.

Ранее² затрагивался вопрос аддитивности тензора магнитной восприимчивости в ряду молекул бензол, хлорбензол и трихлорнафталин. В настоящей работе исследованы аддитивные свойства тензора χ_{ij} в представительной серии хлорзамещенных нафталинов. Проведены расчеты следующих объектов: бензол (**1**), хлорбензол (**2**), нафталин (**3**), 1- и 2-хлорнафталины (соответственно **4** и **5**), 1,2-, 1,3-, 2,3- и 1,6-дихлорнафталины (**6**, **7**, **8** и **9**), 1,2,3- и 1,2,4-трихлорнафталины (**10** и **11**) (рис. 1). В предложенном нами подходе в качестве составных блоков для построения аддитивных схем используются более крупные, чем атомы, структурные фрагменты. Мы рассчитывали тензор молекулярной магнитной восприимчивости замещенных нафталинов, исходя из данных для нафталина и инкрементов, описывающих замещение атома водорода на хлор в ароматической системе.

Методы расчета

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программных комплексов Gaussian 09W (см. лит.¹⁴) и Gamess.¹⁵ Структуру рассматриваемых соединений оптимизировали методом MP2 с базисом aug-cc-pvtz и повышенной точностью вычисления (режим «Integral(UltraFineGrid)»). Для расчета магнитных свойств во всех случаях применяли метод GIAO. Тензоры магнитной восприимчивости соединений **1**, **3**, **6** и **7** вычисляли методами RHF, B3LYP, PBE0 и mPW1PW91 с базисными наборами aug-cc-pvdz, aug-cc-pvtz и 6-311G, 6-311G+, 6-311G++, 6-311G(d), 6-311G+(d), 6-311G++(d), 6-311G(df), 6-311G+(df), 6-311G++(df), 6-311G(2df,2p), 6-311G+(2df,2p), 6-311G++(2df,2p), 6-311G(3df,3pd), 6-311G+(3df,3pd), 6-311G++(3df,3pd) в режиме повышенной точности вычисления интегралов. Маг-

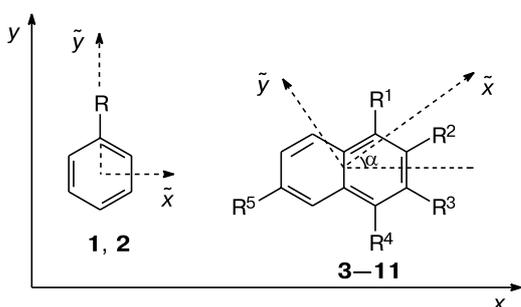
нитные свойства соединений **2**, **4**, **5** и **8–11** рассчитывали методом B3LYP в базисе aug-cc-pvtz.

Обсуждение полученных результатов

В работе для обозначения главных осей и главных компонент тензора молекулярной магнитной восприимчивости использовали символы \tilde{x} , \tilde{y} , \tilde{z} и $\chi_{\tilde{x}}$, $\chi_{\tilde{y}}$, $\chi_{\tilde{z}}$ соответственно. Поскольку изучаемые объекты плоские, направление \tilde{z} можно принять одинаковым для всех молекул и перпендикулярным плоскости колец. Удобно ввести такую систему координат x , y , z , относительно которой ориентация всех исследуемых структур зафиксирована: у всех молекул направление оси \tilde{z} совпадает с направлением z , а направление связи, соединяющей атомы C_{ipso} для всех нафталинов, параллельно оси y (см. рис. 1). Оси \tilde{x} , \tilde{y} , \tilde{z} образуют привязанную к молекуле систему координат, повернутую вокруг оси z на угол α (см. рис. 1). Отметим, что вдоль осей \tilde{x} , \tilde{y} , \tilde{z} направления индуцированного молекулярного магнитного момента и внешнего поля коллинеарны и для диамагнетиков противоположны.

В настоящее время в литературе имеется лишь ограниченное количество экспериментальных данных по магнитной восприимчивости ароматических соединений^{2,16}. Измерены изотропные магнитные восприимчивости соединений **1–4** (табл. 1), и эти данные хорошо согласуются с результатами проведенных нами квантово-химических расчетов. В последнее время разработаны методы, позволяющие определять параметры тензора магнитной восприимчивости при анализе эффектов ориентации сильным магнитным полем молекул, растворенных в изотропных жидкостях. При этом экспериментально определяются анизотропия $\Delta\chi = \chi_{\tilde{z}} - 1/2(\chi_{\tilde{y}} + \chi_{\tilde{x}})$ и ромбичность $\delta\chi = \chi_{\tilde{x}} - \chi_{\tilde{y}}$ тензора магнитной восприимчивости^{2,10,17}. Полученные указанным методом данные для соединений **1–3** и **10** приведены в таблице 1. Следует отметить, что для бензола и хлорбензола полученные различными методами параметры несколько различаются между собой (в таблице 1 приведен их диапазон). Сравнение экспериментальных данных с результатами проведенных нами расчетов обнаруживает хорошее согласие. Тем не менее накопленного к настоящему времени экспериментального материала недостаточно для строгой проверки выполнения принципа аддитивности, поэтому полученные аддитивные значения мы сравнивали с результатами квантово-химического расчета.

На начальном этапе нам предстояло найти оптимальный режим расчетов с целью поиска разумного компромисса между точностью квантово-химической модели и объемом проводимых вычислений. На рисунке 2 приведены зависимости $\chi_{\tilde{z}}$ (рис. 2, *a*) и $1/2(\chi_{\tilde{x}} + \chi_{\tilde{y}})$ (см. рис. 2, *b*) нафталина от числа функций, используемых в базисном наборе при расчете. Анализ подобных зависимостей для соединений **1**, **3**, **6** и **7** свидетельствует о том, что методы теории функционала плотности (DFT) приводят к близким



$R = H$ (**1**), Cl (**2**); $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$ (**3**); $R^1 = Cl$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$ (**4**); $R^2 = Cl$, $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = H$ (**5**); $R^1 = R^2 = Cl$, $R^3 = R^4 = R^5 = H$ (**6**); $R^1 = R^3 = Cl$, $R^2 = R^4 = R^5 = H$ (**7**); $R^2 = R^3 = Cl$, $R^1 = R^4 = R^5 = H$ (**8**); $R^1 = R^5 = Cl$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$ (**9**); $R^1 = R^2 = R^3 = Cl$, $R^4 = R^5 = H$ (**10**); $R^1 = R^2 = R^4 = Cl$, $R^3 = R^5 = H$ (**11**).

Рис. 1. Исследованные соединения **1–11** и направление осей x и y общей системы координат и главных осей тензора магнитной восприимчивости \tilde{x} и \tilde{y} .

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных (I) и расчетных (II)^a значений изотропной магнитной восприимчивости (χ_{iso}), а также анизотропии ($\Delta\chi$) и ромбичности ($\delta\chi$) магнитной восприимчивости ($\text{м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$) для соединений **1–4** и **10**

Соединение	$-\chi_{\text{iso}} \cdot 10^{34}$		$-\Delta\chi \cdot 10^{34}$		$\delta\chi \cdot 10^{34}$	
	I	II	I	II	I	II
Бензол (1)	11.4 ^b	11.64	(12.7–13.2) ^c	13.60	—	0.10
Хлорбензол (2)	14.5 ^b	14.69	(9.4–12.8) ^c	11.98	0.6 ^c	1.37
Нафталин (3)	19.1 ^b	19.56	25.0 ^c	26.73	–0.6 ^c	–0.83
1-Хлорнафталин (4)	22.5 ^b	22.60	—	25.11	—	0.43
1,2,3-Трихлорнафталин (10)	—	29.26	27.8 ^d	24.15	–1.4 ^d	–0.89

^a Данные настоящей работы, B3LYP, базис aug-cc-pvtz. ^b См. лит.¹⁶ ^c См. лит.³ ^d См. лит.²

величинам, а результаты вычисления методом Хартри—Фока систематически завышены по модулю на ~10% для компоненты χ_z и ~5% для плоскостных компонент. Для всех методов обнаружено, что введение дополнительных диффузных функций относительно мало влияет на результаты вычислений. При этом можно отметить, что для бензола и нафталина использование базисного набора aug-cc-pvdz приводит к занижению для компоненты χ_z (см. рис. 2, а, при $N = 302$). Во всех случаях прослеживается «псевдо-асимптотическое» приближение решения к некоторому стационарному значению с увеличением числа базисных функций («квантовое насыщение»²). Расчеты с базисами 6-311G+(3df,3pd), 6-311G++(3df,3pd) и aug-cc-pvtz приводят к близким результатам (внутри каждой серии расчетов различие не превышает $0.05 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$) и дальнейшее увеличение базиса, по нашему мнению, не оправданно.

Одной из центральных проблем современной квантовой химии является проблема калибровочной инвариантности, заключающаяся в нефизической зависимости результата вычислений от выбора векторного потенциала магнитного поля¹⁸. Данная проблема возникает из-за приближенного характера расчетов, в частности, использования конечного базисного набора функций. При квантово-химическом расчете тензора молекулярной магнитной восприимчивости вычисляют два члена — диамагнитный и пара-

магнитный, каждый из которых зависит от выбора системы отсчета, и при их суммировании полной компенсации координатной зависимости не происходит. Наиболее распространенный подход для частичного устранения данной проблемы реализуется методом GIAO.

Проведенная нами серия тестовых расчетов показала, что для симметричных объектов могут возникнуть дополнительные сложности, связанные с проблемой калибровочной инвариантности. В приближении изолированной молекулы соединения, изучаемые в данной работе, обладают симметрией D_{6h} (**1**), D_{2h} (**3**), C_{2v} (**2**, **8**), C_s (**4–7** и **9–11**). В результате оптимизации геометрия рассчитываемой молекулы не всегда приобретает необходимую симметрию. В таком случае искажение структуры относительно симметризованной может являться дополнительным источником нескомпенсированности координатной зависимости диамагнитного и парамагнитного вкладов. Поэтому для учета этого фактора мы проводили дополнительные расчеты: структуру **1** оптимизировали во внутренних координатах, оптимизацию стартовых параметров для соединения **3** и оптимизацию структуры соединения **5** осуществляли с указанием ключевых слов Symmetry(PG=D2h) и Symmetry(PG=Cs) соответственно в программном комплексе Gaussian 09W, а стартовые параметры для оптимизации структуры **2** получали с помощью программного комплекса Gamess с заданием «уникальных» координат

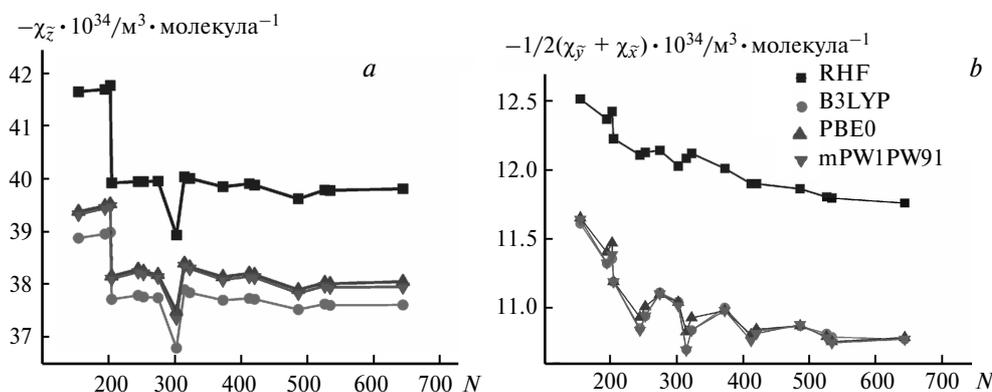


Рис. 2. Зависимости рассчитанных различными методами компонент тензора магнитной восприимчивости нафталина от числа базисных функций (N), используемых в расчете.

(COORD=UNIQUE). Отклонения межатомных расстояний от соответствующих параметров в симметричных структурах во всех случаях составляли не более нескольких десятитысячных долей ангстрема. Для соединений **1** и **3** это привело к тому, что главные оси \tilde{x} и \tilde{y} не совпали с осями симметрии молекулы, углы отклонения оказались существенными: $>16.4^\circ$ для соединения **1** и $>1.8^\circ$ для соединения **3**. Во всех случаях различия между компонентами тензора магнитной восприимчивости симметричных и соответствующих искаженных структур не превышали $0.3 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$.

В настоящей работе предложены две аддитивные схемы, которые различаются используемыми в них инкрементами, описывающими эффект замещения атома водорода на хлор. Мы будем обозначать инкремент символом J_i , где индексы i и j характеризуют то, что инкремент получен покомпонентным матричным вычитанием тензора i -го соединения из тензора j -го соединения. Инкремент, как и молекулярная магнитная восприимчивость, является симметричным тензором второго ранга. В аддитивной схеме 1 инкремент рассчитывали на основе молекулярных восприимчивостей бензола и хлорбензола J_1^2 . В аддитивной схеме 2 аналогично определяли два инкремента J_3^4 и J_3^5 , характеризующие различные эффекты замещения в нафталине по позициям R^1 и R^2 (см. рис. 1). Аддитивные значения χ_{ij} вычисляли методом матричного сложения инкрементов и тензора магнитной восприимчивости для молекулы нафталина (в системе координат x, y, z). В аддитивной схеме 1 для описания замещения по позициям R^2 и R^5 инкремент J_1^2 поворачивали вокруг оси z на 60° , а по позиции R^3 — на 120° . В аддитивной схеме 2 для описания замещения по позиции R^3 использовали отраженный относительно плоскости (xz) инкремент J_3^5 . Преобразование тензора при повороте и отражении происходит по закону $\chi' = T\chi T^{-1}$, где T — матрица поворота или отражения.

В таблице 2 приведены параметры, которые характеризуют тензоры соединений, использованных для конструирования инкрементов, и сами инкременты. Можно видеть, что замещение атома водорода на хлор приводит к увеличению изотропной восприимчивости, причем затрагиваются все главные компоненты. Компоненты $\chi_{\tilde{x}}$ и $\chi_{\tilde{y}}$ инкрементов очень близки между собой (оси \tilde{y} инкрементов J_1^2 и J_3^4 соответствуют оси \tilde{x} для J_3^5), но компоненты $\chi_{\tilde{z}}$ существенно отличаются. Таким образом, в плоскости (xy) с точностью не хуже $0.1 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$ можно говорить об одном инкременте, тогда как вклад атома хлора в анизотропию магнитной восприимчивости хлорнафталинов зависит от позиции замещения (см. табл. 2). Для инкрементов направления осей \tilde{x} и \tilde{y} , определяемые углом α , согласованы с направлением связи C—Cl в соединении, из которого получен инкремент (для J_1^2 — соединение **2**, для J_3^4 — **4**, для J_3^5 — **5**).

Поскольку в аддитивных схемах некоторые вклады в магнитную восприимчивость эквивалентны, результаты содержат определенные условности, завися-

Таблица 2. Значения главных компонент ($\text{м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$) и угла α (град) соединений и инкрементов, используемых для построения аддитивных схем

Соединение	$-\chi_{\tilde{x}} \cdot 10^{34}$	$-\chi_{\tilde{y}} \cdot 10^{34}$	$-\chi_{\tilde{z}} \cdot 10^{34}$	α
1	7.06	7.16	20.71	0
2	10.01	11.38	22.67	0
3	11.06	10.23	37.38	0
4	14.00	14.52	40.35	10.42
5	15.18	13.36	39.05	15.44
J_1^2	2.95	4.22	1.97	0
J_3^4	2.94	4.28	2.98	4.03
J_3^5	4.21	3.03	1.67	26.04

щие от способа построения модели. Так, оказываются одинаковыми тензоры магнитной восприимчивости соединений **6** и **9**. Вычисленные по аддитивной схеме 1 главные компоненты $\chi_{\tilde{x}}$, $\chi_{\tilde{y}}$, $\chi_{\tilde{z}}$ для соединений **6** и **7** также совпадают и различается лишь направление углов α (табл. 3). Средняя ошибка для компонент $\chi_{\tilde{x}}$ и $\chi_{\tilde{y}}$ соединений **6**, **7** и **9** составляет $0.1 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$ (максимальное отклонение $0.21 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$) для обеих аддитивных схем, поэтому, на наш взгляд, рассматриваемое приближение допустимо.

В аддитивной схеме 1 углы α описываются хуже, чем в аддитивной схеме 2 (см. табл. 3), но величина угла α принципиально определима, если компоненты $\chi_{\tilde{x}}$ и $\chi_{\tilde{y}}$ различаются, т.е. в тех случаях, когда тензор

Таблица 3. Значения главных компонент ($\text{м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$) и угла α (град), полученные с помощью аддитивных схем 1 и 2 и прямого квантово-химического расчета (B3LYP, aug-cc-pvtz)

Соединение	Метод	$-\chi_{\tilde{x}} \cdot 10^{34}$	$-\chi_{\tilde{y}} \cdot 10^{34}$	$-\chi_{\tilde{z}} \cdot 10^{34}$	α
4	B3LYP	14.00	14.52	40.35	10.42
	Схема 1	14.02	14.45	39.34	0
5	B3LYP	15.18	13.36	39.05	15.44
	Схема 1	15.15	13.32	39.35	18.14
6	B3LYP	18.36	17.34	42.79	36.36
	Схема 1	18.38	17.26	41.32	39.13
	Схема 2	18.27	17.49	42.02	36.32
	B3LYP	18.45	17.10	41.76	-39.28
7	Схема 1	18.38	17.26	41.32	-39.13
	Схема 2	18.46	17.31	42.02	-39.13
8	B3LYP	18.99	16.73	41.62	0
	Схема 1	18.87	16.77	41.33	0
	Схема 2	19.04	16.75	40.72	0
	B3LYP	18.47	17.46	41.93	33.75
9	Схема 1	18.38	17.26	41.32	39.13
	Схема 2	18.27	17.49	42.02	36.32
10	B3LYP	21.65	20.76	45.36	-4.84
	Схема 1	21.82	20.99	43.29	0
	Схема 2	22.00	21.02	43.69	-5.54
	B3LYP	20.73	21.80	45.54	21.21
11	Схема 1	20.64	22.17	43.28	22.89
	Схема 2	20.78	22.22	45.00	20.22

обладает ромбичностью. Чем больше ромбичность, тем сильнее выражена угловая зависимость компонент тензора и тем точнее можно оценить направления \tilde{x} и \tilde{y} . Так, с использованием аддитивной схемы *I* наибольшая ошибка в определении угла получается для соединения **4**, но при этом ромбичность составляет лишь $0.43 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$, и, напротив, для соединений с максимальной ромбичностью (**5**, **7** и **8**) аддитивная схема *I* приводит к более точному значению угла (см. табл. 3).

На рисунке 3 приведена корреляция ромбичностей, полученных с помощью аддитивных схем и прямого квантово-химического расчета. Результаты обеих моделей хорошо ложатся на регрессионную прямую (см. рис. 3), при этом наблюдаются небольшие систематические ошибки в наклоне и смещении, равные $1.1 \cdot 10^{-34}$ и $-0.2 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$ соответственно.

Однако с использованием схем для всех соединений сравнительно плохо рассчитывать компоненты $\chi_{\tilde{z}}$ (см. табл. 3). Компонента тензора $\chi_{\tilde{z}}$ магнитной восприимчивости ароматического соединения определяется силой кольцевого тока обобщенной π -электронной системы¹⁹. Очевидно, что эта характеристика зависит от многих факторов. В частности, для хлорзамещенных нафталинов важно не только направление связи с заместителем, но и вклад всех трех неподеленных электронных пар от каждого атома хлора в перераспределение электронной плотности. Наш метод не претендует на учет столь сложных явлений, но, поскольку хлор обладает лишь незначительным мезомерным эффектом²⁰, взаимное влияние атомов хлора и сопряжение с ароматической системой оказываются небольшими, и наблюдается удовлетворительное согласие аддитивных и полученных путем прямого расчета компонент $\chi_{\tilde{z}}$. Для аддитивных схем *I* и *2* величины средней ошибки составили соответственно $0.43 \cdot 10^{-34}$ и $0.35 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$,

а *R*-фактора — 2.6 и 1.8%. Верхняя граница средней ошибки для методов DFT отвечает значению $0.5 \cdot 10^{-34} \text{ м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$.^{21,22} Таким образом, несмотря на приближенный характер используемой модели, результаты применения аддитивных схем хорошо согласуются с квантово-химическим расчетом, не приводят к потере точности определяемых величин и их можно использовать для предсказания параметров тензора магнитной восприимчивости в хлорзамещенных ароматических системах.

Список литературы

1. С. Г. Вульфсон, *Молекулярная магнетохимия*, Наука, Москва, 1991, 262 с.
2. А. К. Шестакова, А. В. Макаркина, О. В. Смирнова, М. М. Штерн, В. А. Чертков, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 1309 [А. К. Shestakova, A. V. Makarkina, O. V. Smirnova, M. M. Shtern, V. A. Chertkov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2006, **55**, 1359].
3. E. W. Bastiaan, C. MacLean, P. C. M. VanZijl, A. A. Bothner-By, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1987, **19**, 35.
4. H. F. Hameca, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1996.
5. K. Ruud, H. Skaane, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10135.
6. T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **194**, 1.
7. T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **210**, 223.
8. K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jorgensen, H. J. Aa Jensen, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 3847.
9. Н. И. Жохова, И. И. Баскин, В. А. Палюлин, А. Н. Зефи́ров, Н. С. Зефи́ров, *Журн. структур. химии*, 2004, 660 [N. I. Zhokhova, I. I. Baskin, V. A. Palyulin, A. N. Zefirov, N. S. Zefirov, *Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 2004, **45**, 626].
10. D. L. Bryce, J. Boisbouvier, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10820.
11. P. Astrand, K. V. Mikkelsen, *Magn. Reson. Chem.*, 1998, **36**, 92.
12. Н. М. Сергеев, В. Н. Солкан, В. А. Чертков, *Теорет. эксперим. химия*, 1976, 693 [N. M. Sergeev, V. N. Solkan, V. A. Chertkov, *Theor. Exp. Chem. (Engl. Transl.)*, 1976, **12**, 543].
13. В. А. Чертков, Н. М. Сергеев, *Журн. структур. химии*, 1978, 613 [V. A. Chertkov, N. M. Sergeev, *Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 1978, **19**, 534].
14. 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, 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 09W, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Wallingford, 2009.
15. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A.

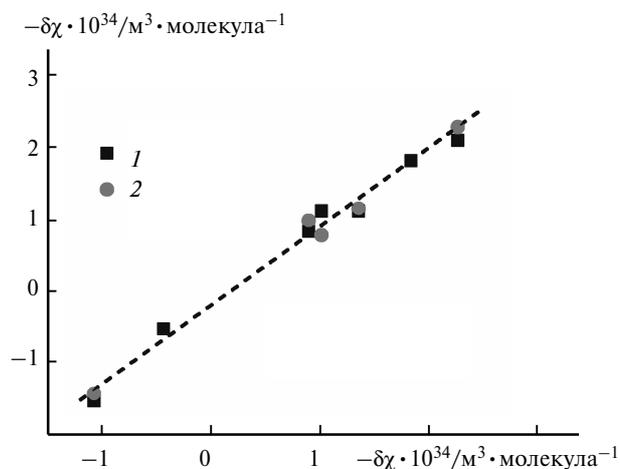


Рис. 3. Сопоставление значений ромбичности ($\delta\chi$) магнитной восприимчивости, полученных с помощью аддитивных схем *I* и *2* (ордината) и квантово-химического расчета (абсцисса); $y = 1.1x - 0.2$.

- Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347.
16. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed. (Internet Version 2009), Ed. D. R. Lide, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2009.
17. C. M. Thiele, A. Maliniak, B. Stevensson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12878.
18. M. Kaupp, M. Buhl, V. G. Malkin, *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, 603 pp.
19. P. Lazzeretti, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr.*, 2000, **36**, 1.
20. Н. М. Сергеев, В. А. Чертков, *Докл. АН СССР*, 1986, 1186 [N. M. Sergeev, V. A. Chertkov, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, 1986, **286**, 1186].
21. O. B. Lutnæs, A. M. Teale, T. Helgaker, D. J. Tozer, K. Ruud, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 144104.
22. V. Bolshakov, V. Rossikhin, E. Voronkov, S. Okovytyy, J. Leszczynski, *Chem. Phys.*, 2010, **372**, 67.

Поступила в редакцию 9 сентября 2014;
после доработки — 25 ноября 2014