

ДИНАМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР И КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ: II. СТИРОЛ

Т.А.Ганина,¹ Д.А.Чешков,^{1,2} В.А.Чертков^{1@}

¹Московский государственный университет имени М.В.

Ломоносова, Химический факультет,

119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3;

e-mail: chertkov@org.chem.msu.ru

² Федеральное государственное унитарное предприятие
«ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС», 111123, Москва, ш. Энтузиастов,
д. 38

Поступила __.__.2016

Изучено динамическое строение стирола с целью получения точной информации о параметрах внутреннего вращения. Построена поверхность потенциальной энергии для внутреннего вращения вокруг простой связи винильной группы относительно плоскости бензольного в рамках теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка с базисными функциями aug-cc-pvtz и рассчитаны конформационные зависимости КССВ ${}^nJ_{HH}$ методом FPT DFT (B3LYP) с базисными функциями типа aug-cc-pvtz. Усредненные по колебательным движениям молекулы значения КССВ сопоставлены с полученными в настоящей работе надежными экспериментальными данными. Продемонстрирована высокая эффективность динамической модели для структурных исследований органических соединений со сверхбыстрой динамикой внутренних вращений.

Введение

В предыдущем сообщении [1] было показано, что новые методы квантовой молекулярной динамики [2], основанные на описании динамических процессов в рамках модели колебаний с большой амплитудой [3], могут дать ключевую информацию для решения ряда задач структурной органической химии. В частности, построение с использованием этой техники двухфакторной модели динамической структуры и конформационных зависимостей констант спин-спинового взаимодействия диастереомерных форм зомана позволило нам сделать надежное отнесение конфигурации фосфорильного стереоцентра зомана с целью получения точной информации для построения молекулярных механизмов его воздействия на живые системы. Методы квантовой молекулярной динамики могут быть использованы для количественного описания столь быстрых процессов, как, например, заторможенное внутреннее вращение и инверсия, что открывает новые возможности для конформационного анализа разнообразных ациклических систем, четырех-, пяти- и семичленных циклов и т.д. по данным спектроскопии ЯМР высокого разрешения и квантовомеханических расчетов. Корректный учет динамики внутреннего вращения позволяет повысить точность и надёжность предсказаний спектральных параметров, в частности, констант спин-спинового взаимодействия [4, 5, 6], что в ряде случаев может дать ключевую информацию для решения задач структурной органической химии.

В практическом плане, этот новый методический арсенал основан на тех подходах, которые ранее разрабатывались в теории строения главным образом для описания колебательных и колебательно-вращательных спектров малых молекул [3, 7], причем исключительно в газовой фазе. Увеличение размеров молекул и наличие в них полярных групп существенно понижает возможности этих методов из-за понижения чувствительности и резко возрастающей сложности как мультиплетной структуры, так и

квантовомеханической модели, особенно при учете межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах. В этом плане спектроскопия ЯМР обладает существенными преимуществами: информативные спектры ЯМР позволяют давать характеристику молекулярной динамики молекул с массой до 1 кДа и более [8], причем межмолекулярные эффекты сказываются на КССВ лишь незначительно [9].

Стирол является классическим примером молекулярной системы, динамика которого определяется заторможенным внутренним вращением винильной группы относительно бензольного кольца. Очевидно, что угол поворота φ ($C_2-C_1-C_\alpha-H_7$) (см. схему 1) определяется двумя противодействующими факторами: сопряжением π -электронных систем этих двух фрагментов стабилизирующим плоскую конфигурацию системы и стерическим отталкиванием *орто*-протонов бензольного кольца с достаточно близко расположенными к ним протонами H_7 и H_8 .

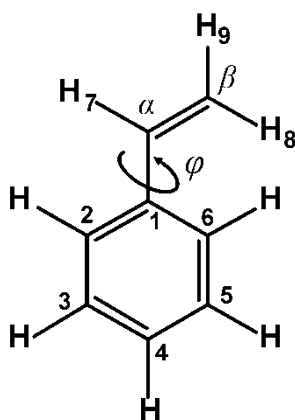


Схема 1. Структура и нумерация атомов стирола. Нулевое значение угла φ соответствует *цис*-ориентации фрагмента $C_2-C_1-C_\alpha-H_7$.

Этот структурный мотив широко распространен в органической химии и химии природных соединений. Важный вопрос заключается в определении наиболее устойчивой конформации стирола – соответствует ли она плоской молекуле, а если нет, то какой в ней двугранный угол между плоскостями бензольного кольца и винильной группы. Достаточно много работ посвящено исследованию параметров внутреннего вращения в стироле

как экспериментальными методами: спектроскопией комбинационного рассеяния, инфракрасной колебательной [10, 11], микроволновой [12, 13, 14], флюоресценцией с одного вибронного уровня [15], ЯМР высокого разрешения [16, 17, 18, 19], газовой электронографией [20]), так и теоретическими методами - полуэмпирическими и неэмпирическими квантово-химическими расчетами [10, 11, 21, 22]. Большое число работ посвящено исследованию вопроса, соответствует ли плоская конформация стирола минимуму потенциальной энергии или оптимальной является “скошенная” конформация. Квантово-химические расчеты разного уровня теории приводят к различным угловым зависимостям потенциала и величин барьеров. Из расчетов конформаций стирола методами теории функционала плотности B3LYP, BLYP и BVWN [10, 11] следует, что в районе плоской формы ($\varphi \sim 0^\circ$) потенциальная кривая имеет минимум, и возможное наличие небольшого барьера у планарной конформации находится в пределах погрешностей. Немногочисленные имеющиеся в литературе данные неэмпирических расчетов в приближении MP2 свидетельствуют в пользу “скошенных” конформаций ($\varphi \sim 16^\circ - 27^\circ$) с разделяющим их небольшим барьером в области “чисто” планарной конформации ($\varphi \sim 0^\circ$). Приведенные в литературе оценки барьера вращения сильно различаются: данные варьируются от 2.0 до 4.0 ккал/моль [15, 20, 21]. Таким образом, сделанные разными авторами эмпирические оценки сильно различаются, а теоретически рассчитанные потенциалы не достаточно хорошо согласуются как между собой, так и с имеющимися экспериментальными данными.

Более детальная характеристика потенциала внутреннего вращения стирола может быть основана на анализе конформационных зависимостей констант спин-спинового взаимодействия. Количественное описание мультиплетной структуры спектров ЯМР ^1H стирола возможно в рамках восьмиспиновой системы типа AA'BB'CMRX, где символами А и В обозначены *орто*- и *мета*-протоны, С – *пара*-протон бензольного кольца, а спины М, Р и Х - протоны винильной группы. Задача расшифровки

мультиплетной структуры спектров ЯМР ^1H стирола оказалась крайне сложной. Большие проблемы создают перекрывание множества сигналов и эффекты не первого порядка, осложненные малыми величинами дальних КССВ между ароматическими и олефиновыми протонами. Долгое время исследователям приходилось довольствоваться результатами анализа не самого стирола, а его производных. Барфилду с сотр. [23] удалось проанализировать несколько более простые спектры 3,4-дихлор, 2,5-дихлор и 3-бром производных стирола. Относительные знаки некоторых констант спин-спинового взаимодействия, не проявившееся в спектре в явном виде, авторы определяли с помощью экспериментов двойного резонанса типа «спин-тиклинг». Лишь в 1980 г. Ревницкий с сотр. [24] опубликовали результаты полного анализа спектра ЯМР ^1H стирола (раствор в ацетоне- D_6) с применением программного пакета LACX. Начальным приближением служили параметры, полученные для производных стирола из работы [23] и α -дейтеростирола (протонных спектров двойного резонанса с облучением ядер дейтерия). Относительные знаки КССВ с протоном H_7 в стироле были установлены дополнительно в экспериментах типа «спин-тиклинг». Следует отметить, что абсолютные величины и относительные знаки констант $^5J_{\text{H}_2,\text{H}_8}$, $^6J_{\text{H}_3,\text{H}_8}$, $^6J_{\text{H}_3,\text{H}_9}$ в этой работе так и не были определены ввиду их малой величины (< 0.05 Гц). Сравнительно невысокая точность полученных результатов и отсутствие в то время количественной модели описания конформационной динамики не позволили авторам [23] использовать эти данные в конформационном анализе.

Барфилд [25] провел теоретический анализ констант спин-спинового взаимодействия через четыре связи $^4J_{\text{HH}}$ для ряда насыщенных и непредельных углеводородов и выявил для них основные параметры конформационных зависимостей. Для фрагмента $\text{H}-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ КССВ менялась в пределах от -0.73 до +2.11 Гц, причем максимальное значение соответствовало плоской W-конфигурации σ -связей. В случае КССВ аллильного типа $\text{H}-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ конформационные зависимости констант

для *цис*- и *транс*-протонов при двойной связи различаются незначительно. Рассмотрение орбиталей связей показывает, что σ - σ^* взаимодействие максимально при нахождении $H_{all}-C_{sp3}$ и $C_{sp2}=C_{sp2}$ связей в одной плоскости. При этом в том случае, когда аллильный протон находится в цисоидной конфигурации (двугранный угол $H_{all}-C_{sp3}-C_{sp2}=C_{sp2}$ равен нулю) константа $^4J_{HH}$ принимает значение -0.4 Гц для *цис*-протона при двойной связи и -0.1 Гц для *транс*-протона. Однако, если аллильный протон находится в трансоидной конфигурации (двугранный угол $H_{all}-C_{sp3}-C_{sp2}=C_{sp2}$ равен 180°) константа $^4J_{HH}$ принимает такое же значение -0.4 Гц, как и для *цис*-протона при двойной связи, а величина константы для *транс*-протона достигает значения 1.1 Гц. В целом можно заключить, что константа $^4J_{HH}$ с *транс*-олефиновым протоном имеет определенное смещение в область положительных значений (лежит правее на числовой оси) по сравнению с константой $^4J_{HH}$ для соответствующего *цис*-протона. Характер спин-спинового взаимодействия резко изменяется в тех случаях, когда аллильный протон выходит из плоскости углеродного скелета. В том случае, когда двугранный угол равен 90° , величина константы $^4J_{HH}$ составляет -4.2 Гц для *транс*-протона и -3.9 Гц для *цис*-протона. Проведенные нами тесты показали, что нет какой-то единой формы для конформационной зависимости в произвольной молекуле этого типа. Данные не переносимы с одной молекулярной системы на другую, и в каждом новом случае для получения надежных результатов требуется конкретный расчет. Более того, структуру подавляющего большинства молекул этого типа следует рассматривать как динамическую систему. Для корректного сравнения с экспериментом расчетные конформационные зависимости констант следует преобразовывать с учетом функций распределения соответствующих колебаний. Однако, это потребовало бы достаточно трудоемких вычислений, которые стали доступными лишь в последнее время [1]. Именно это обстоятельство, по-видимому, и обуславливает относительно невысокую

точность соответствия расчета с экспериментом, характерную для ранних работ в этой области (см., например, [25]).

В настоящей работе была поставлена задача получения новой информации о конформационном состоянии стирола в растворе с использованием появившихся в последние годы новых методов расшифровки мультиплетной структуры спектров ЯМР [26], описания конформационной динамики внутреннего вращения молекул [1] и квантовомеханических расчетов констант спин-спинового взаимодействия [27]. Основное внимание в работе уделяется описанию конформационной динамики внутреннего вращения [1, 2]. Предлагаемый подход включает ряд этапов. На начальном этапе рассчитываются потенциал и координаты реакционного пути [28]. На втором этапе находятся колебательные уровни энергии и волновые функции процесса внутреннего вращения, для чего численно решается одномерное уравнение Шредингера вариационным методом Ритца [29]. На третьем этапе на основании этих данных оценивается функция распределения динамического процесса, которая затем используется для расчета КССВ усредненных для заданной температуры.

Молекула стирола не содержит электроотрицательных атомов и, на первый взгляд, может показаться, что описание ее структуры не будет сложной задачей, поскольку не надо учитывать электростатические и электродинамические взаимодействия с неподеленными электронными парами и полярными группами. Тем не менее, остается задача описания взаимодействия между группами с близкой электроотрицательностью, так называемое стерическое отталкивание. Модель внутреннего вращения, основанная на стерических взаимодействиях, в последнее время подвергается переоценке. Детальные расчеты ряда этаноподобных систем показали, что внутреннее вращение вокруг простых С-С связей может быть сопряжено не только с вариацией двугранных углов, но и с изменением длин связей [30]. При этом механизм, описывающий изменение потенциальной энергии,

включает три главных физических фактора – обменные и электростатические взаимодействия, а также гиперконъюгацию, в то время как стерическое отталкивание электронных оболочек, по мнению авторов работ [30, 31], не является определяющим фактором. Поэтому для количественных оценок представляется правильным опираться не только на качественные соображения о стерическом отталкивании групп, но и проводить достаточно трудоемкие квантовомеханические расчеты.

Построение ППЭ и динамика внутреннего вращения винильной группы относительно плоскости бензольного кольца в стироле

Для построения поверхности потенциальной энергии процесса внутреннего вращения винильной группы относительно плоскости бензольного кольца стирола использовали метод сканирования [28]. График зависимости потенциальной энергии стирола как функция от двугранного угла φ ($C_2-C_1-C_\alpha-H_7$) в диапазоне от -180° до 180° приведены на Рис. 1).

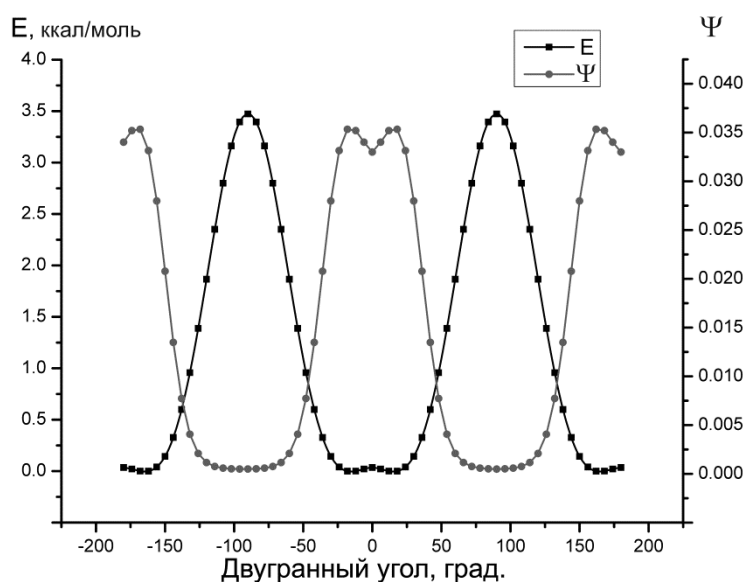


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии E и функции распределения Ψ в стироле от двугранного угла φ .

Как видно из приведенного графика, эта функция имеет два ярко выраженных максимума ($E = 3.47$ ккал/моль) при $\varphi = \pm 90^\circ$ и два локальных

максимума ($E = 0.04$ ккал/моль), отвечающих плоской конформации ($\varphi = n * 180^\circ$, где n – целые числа). Потенциал вращения стирола является периодической функцией с периодом 180° (см. Рис. 1). Как видно из рисунка, для потенциала стирола характерны минимумы при $\varphi = \pm 15.6^\circ$ ($R_{H2-H7} = 2.377 \text{ \AA}$ и $R_{H6-H8} = 2.195 \text{ \AA}$). Тот факт, что энергия планарной формы не является минимальной, обусловлен стерическими эффектами, в частности, отталкиванием пар протонов H_2 и H_7 ($R_{H2-H7} = 2.335 \text{ \AA}$) и протонов H_6 и H_8 ($R_{H6-H8} = 2.151 \text{ \AA}$, см. нумерацию атомов на схеме 1). Стерический эффект существенно дестабилизирует плоскую форму и достаточно быстро затухает при выходе винильной группы из плоскости. Для планарной формы энергия оказывается на 0.04 ккал/моль выше (см. Рис. 1). В молекуле стирола появление максимума на потенциале при значениях двугранных углов $\varphi = \pm (2n + 1) * 90^\circ$ (где n – целое число) связано с тем, что при вращении вокруг связи C_1-C_α именно в этой конфигурации полностью разрывается сопряжение обобщенной π -электронной системы. В этом плане уместно сравнение с потенциалом вращения формильной группы в бензальдегиде, в котором расчетная разница между энергиями для перпендикулярной и плоской конформации составляет величину порядка ~ 7 ккал/моль [32, 33]. Столь значительное отличие потенциалов этих родственных молекул можно объяснить тем, что в плоской форме бензальдегида лишь один *орто*-протон имеет стерическое отталкивание с формильным протоном, в то время как второй *орто*-протон участвует в образовании относительно слабой внутримолекулярной водородной связи с кислородом карбонильной группы ($R = 2.550 \text{ \AA}$).

Характерной особенностью динамических систем является то, что их потенциал содержит протяженную зону низкоэнергетических состояний. Так, для стирола для заданного уровня потенциальной энергии, например, до 0.5 ккал/моль двугранные углы могут лежать в очень широком диапазоне: от -38° до 38° . Учитывая то, что потенциальная энергия в этом диапазоне меняется незначительно, вклад кинетической энергии в полную

колебательную энергию молекулы оказывается очень весомым [3]. Для количественной оценки параметров внутреннего вращения мы использовали метод «гамильтониана реакционного пути» [34]. Пре-реквизитом этого подхода служит вычисление масс-взвешенных координат реакционного пути (единицы измерения $B^*(\text{а.е.м.})^{1/2}$), которые для системы ядер $i=1, \dots, N$ с массами m_i и декартовыми координатами $x_{i\alpha}, y_{i\alpha}, z_{i\alpha}$ и $x_{i\beta}, y_{i\beta}, z_{i\beta}$ могут быть рассчитаны по формуле:

$$\Delta X_{\alpha\beta} = \sqrt{\sum_{i=1}^N m_i * \{(x_{i\alpha} - x_{i\beta})^2 + (y_{i\alpha} - y_{i\beta})^2 + (z_{i\alpha} - z_{i\beta})^2\}} \quad (1)$$

Координаты реакционного пути являются внутренними параметрами используемого нами метода вычисления собственных значений и векторов «колебательного гамильтониана». Метод «гамильтониана реакционного пути» позволяет корректно и в универсальной форме построить матричные элементы гамильтониана кинетической энергии при перемещении атомов в пространстве в ходе реакции. На Рис.2 приведено соответствие значений координат реакционного пути как функции двугранного угла φ ($C_2-C_1-C_\alpha-H_7$) для стирола. Эта зависимость имеет плавный характер, что свидетельствует о монотонном изменении формы молекулы и массы отдельных ее перемещающих друг относительно друга фрагментов в ходе реакции. Тем не менее, наклон этой кривой в области плоской формы значительно выше, чем для перпендикулярной конформации. Координата реакционного пути изменяется на $0.190 B^*(\text{а.е.м.})^{1/2}$ при увеличении на угла φ на один градус в области значений φ порядка 0° , в то время как в области значений φ порядка 90° координата реакционного пути увеличивается всего на $0.115 B^*(\text{а.е.м.})^{1/2}$ при увеличении угла φ на каждый градус (см. рис. 2). Знание координат реакционного пути позволяет в компактной форме построить член кинетической энергии «колебательного гамильтониана». В случае более крупных и менее симметричных систем эта функция может иметь и более сложный вид.

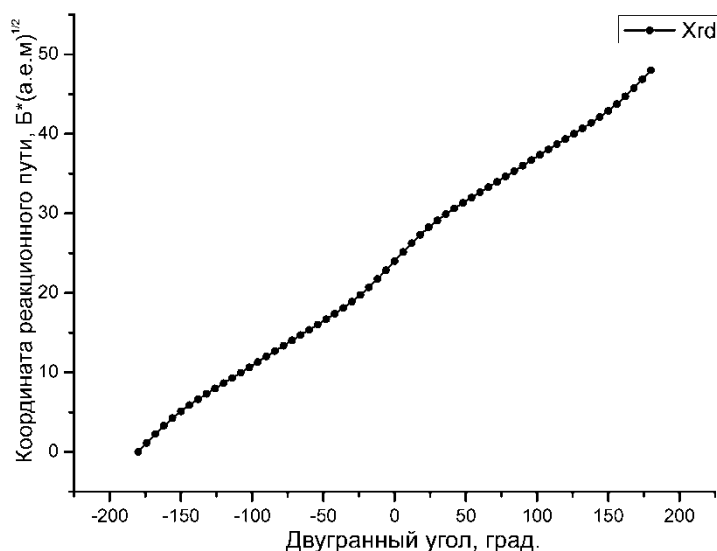


Рис. 2. Зависимость координаты реакционного пути как функция двугранного угла φ ($C_2-C_1-C_\alpha-H_7$) в стироле.

Количественная модель для описания подобных систем опирается на решения колебательных квантовомеханических задач. Уровни энергии и волновые функции внутреннего вращения проводили численным решением одномерных уравнений Шредингера вариационным методом Ритца [3]. Колебательные задачи решали в базисе 360 тригонометрических функций. Собственные значения гамильтониана вычисляли с точностью не хуже 10^{-8} ккал/моль.

При вращении вокруг двугранного угла φ ($C_2-C_1-C_\alpha-H_7$) в стироле при комнатной температуре (303K) на нулевом колебательном уровне находятся 20.4% молекул. Восемьдесят процентов молекул заселяют первые шесть колебательных уровней, более 91% – девять уровней и 99% молекул располагаются на восемнадцати колебательных уровнях. Частота первого колебательного перехода составляет 26.1 см^{-1} , второго – 45.7 см^{-1} , третьего – 49.5 см^{-1} . Энергии переходов плавно возрастают и достигают максимального значения 63.3 см^{-1} для десятого перехода, после чего расстояния между последующими уровнями плавно уменьшаются вплоть до двадцать третьего перехода, при котором колебательная энергия системы превышает

максимальное значение потенциала, на чем, собственно, и заканчивается задача описания внутреннего вращения системы.

Важной характеристикой динамической системы является функция распределения колебательного движения Ψ , которая получается усреднением квадратов волновых функций с учетом больцмановской заселенности колебательных состояний:

$$\Psi(\varphi) = 1/N \sum_i P_i \phi_i^2 \quad (2)$$

Здесь ϕ_i - колебательная волновая функция, i - квантовое число, $P_i = \exp(-E_i / \kappa T)$ - коэффициент, учитывающий больцмановскую заселенность колебательного уровня с энергией E_i , N - нормирующий множитель.

Подобные стиrolу динамические системы характеризуются непрерывным множеством разрешенных состояний, относительный вклад которых принято описывать функцией распределения системы, которая оценивается из величин уровней энергии и волновых функций колебательных состояний. Функция распределения для процесса внутреннего вращения стиrolа представлена на Рис. 1. Как видно из приведенного рисунка, эта функция несколько напоминает перевернутую букву “W”. Она имеет две плоскости симметрии при 0° и 90° и период повторения 180° . Максимальные значения эта функция приобретает в минимумах энергии со значениями двугранного угла $\varphi = \pm 15.6^\circ$. Функции распределения характеризуют вероятность появления системы в той или иной области пространства. Таким образом, наши расчеты показывают, что динамика внутреннего вращения в стиrole реализуется в очень широком интервале значений двугранных углов. С вероятностью 90% двугранный угол φ лежит в диапазоне от -42° до 42° . Ширина функции распределения на полувысоте составляет 77° .

Конформационные зависимости КССВ в стироле

Отличительной особенностью метода ЯМР по сравнению с рентгеноструктурным анализом, электронографией и основными спектральными методами, является длинное характеристическое время [35]. Параметры спектров ЯМР описывают молекулярную структуру, усредненную в шкале времени ЯМР. Характеристические времена зависят как от типа ЯМР-параметров, так и от особенности динамики молекулярной структуры и, как правило, лежат в пределах от 10^{-4} с до 10^3 с. Практически все колебательные процессы следует рассматривать быстрыми в шкале времени ЯМР. Это значит, что невозможно проследить за тем, как именно меняется во времени форма молекулы, и наблюдаемой является лишь усредненная картина. Таким образом, из параметров спектров ЯМР можно получить важную информацию о том, какие состояния молекулы реализуются чаще, и охарактеризовать тем самым особенности конформации исследуемой молекулы.

Для изучения динамики внутреннего вращения особенно важны КССВ, поскольку они практически не подвержены влиянию среды и сильно зависят от внутримолекулярных эффектов – влияния полярных групп и относительного расположения атомов в молекуле [9]. Однако, эта зависимость носит сложный характер [27]. Задача описания конформационной динамики разбивается на два этапа. Сначала численными методами рассчитываются конформационные зависимости КССВ, а затем проводится их усреднение с использованием предварительно полученной функции распределения (см. обсуждение в работе [1]).

Все дальние КССВ были получены методом FPT DFT (B3LYP) с базисными функциями типа *aug-cc-pVTZ*. Конечное значение КССВ рассчитывали суммированием всех четырех членов: ферми-контактного, спин-дипольного, орбиталь-парамагнитного, орбиталь-диамагнитного [36].

В литературе неоднократно высказывалось мнение о том, что основной вклад в протон-протонные константы спин-спинового взаимодействия вносит Ферми-контактный член [37]. Поэтому в ранних работах по теоретическому предсказанию констант спин-спинового взаимодействия, как правило, ограничивались расчетом только этого члена. Также при качественном анализе механизма спин-спинового взаимодействия на ряде модельных систем оказалось полезным дальнейшее разделение Ферми-контактного члена на вклады орбитальных взаимодействий в рамках концепции и формализма метода NBO (от англ. Natural Bond Orbital) [38]. Проведенные нами тестовые расчеты в стироле показали, что для получения корректных оценок величин дальних КССВ необходимо учитывать все вклады. При этом оказалось, что парамагнитный и диамагнитный спин-орбитальные члены могут оказаться даже сопоставимыми с Ферми-контактным членом по абсолютной величине. Но знаки этих двух вкладов противоположны, поэтому они в значительной степени компенсируют друг друга. Спин-дипольное взаимодействие для дальних протон-протонных КССВ имеет незначительный вклад (не более 10%). Эти вклады могут оказаться существенными для содержательной оценки конформационной зависимости малых по абсолютной величине дальних КССВ.

На основе качественных оценок в работах [25, 39, 40] высказывалось мнение, что дальние протон-протонные константы подчиняются правилу альтернирования знаков: константы через нечетное число связей положительны, а константы через четное число связей – отрицательны. Наш опыт показывает, что это правило выполняется далеко не во всех случаях [41, 42]. Представляет интерес проверить выполнение этого правила для констант спин-спинового взаимодействия в стироле. В первую очередь, это те константы, для которых путь передачи спин-спинового взаимодействия включает связь C_1-C_α , которая отвечает за динамику внутреннего вращения.

Орто-протоны стирола имеют константу через четыре связи с метиновым протоном двойной связи и константы через пять связей с протонами метиленовой группы. Результаты наших расчетов для этих констант приведены на Рис. 3. Для всех дальних констант *орто*-протонов правило альтернирования знаков выполняется достаточно точно. Наиболее характеристичной константой ССВ из представленных на Рис. 3 следует считать ${}^4J_{\text{H2-H7}}$. Она отрицательная на всей области значений двугранного угла φ . Максимальное значение (-0.20 Гц) эта константа достигает для плоской формы с цисоидным расположением атомов H_2 и H_7 . Минимальное значение (-1.19 Гц) она достигает при тех значениях двугранного угла ($\varphi = \pm 102^\circ$), при которых практически нарушается сопряжение бензольного кольца с двойной связью винильной группы. Следует отметить, что для трансоидного расположения протонов H_2 и H_7 константа ${}^4J_{\text{H2,H7}}$ имеет промежуточное значение (-0.82 Гц).

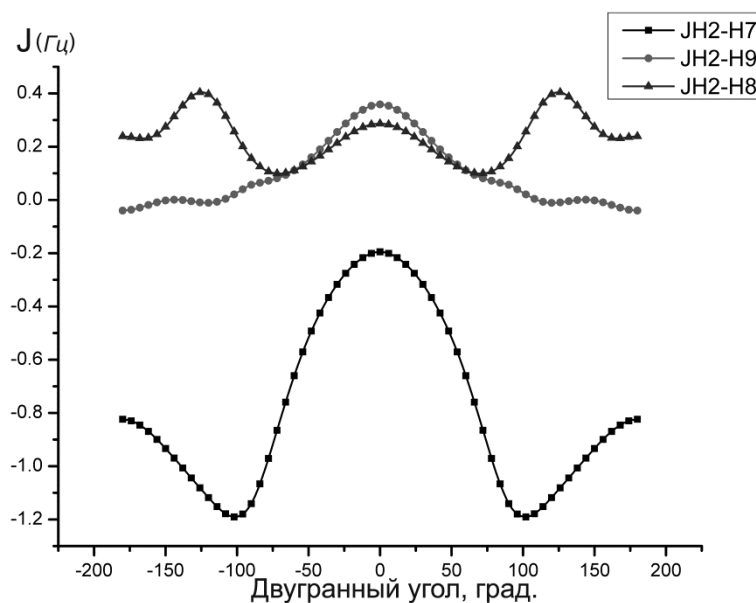


Рис. 2. Конформационная зависимость КССВ для *орто*-протонов бензольного кольца с протонами винильной группы стирола.

Константы ССВ через пять связей ${}^5J_{\text{H2-H8}}$ и ${}^5J_{\text{H2-H9}}$ изменяются в значительно меньших диапазонах. Константа ${}^5J_{\text{H2-H8}}$ принимает исключительно положительные значения, достигая максимальной величины

(0.40 Гц) при $\varphi = \pm 126^\circ$ и минимального значения (0.10 Гц) при $\varphi = \pm 72^\circ$. При этом значения КССВ для обеих плоских форм очень близки. Константа $^5J_{\text{H2-H9}}$ принимает преимущественно положительные значения, но изменяется более плавно. Она практически монотонно спадает от максимального значения (0.36 Гц) для плоской формы с трансoidной ориентацией фрагмента $\text{C}_2\text{-C}_1\text{-C}_\alpha\text{-C}_\beta$ до минимального значения (-0.04 Гц) в форме с цисoidной ориентацией фрагмента $\text{C}_2\text{-C}_1\text{-C}_\alpha\text{-C}_\beta$ ($\varphi = \pm 180^\circ$). По нашему мнению, столь резкое отличие констант в этих двух плоских формах обусловлено тем, что в конформации с углом $\varphi = 0^\circ$ реализуется выгодный путь передачи спин-спинового взаимодействия с *транс*-расположением π -сопряженных связей $\text{C}_1\text{-C}_2$ и $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$, дающий заметный положительный вклад в константу.

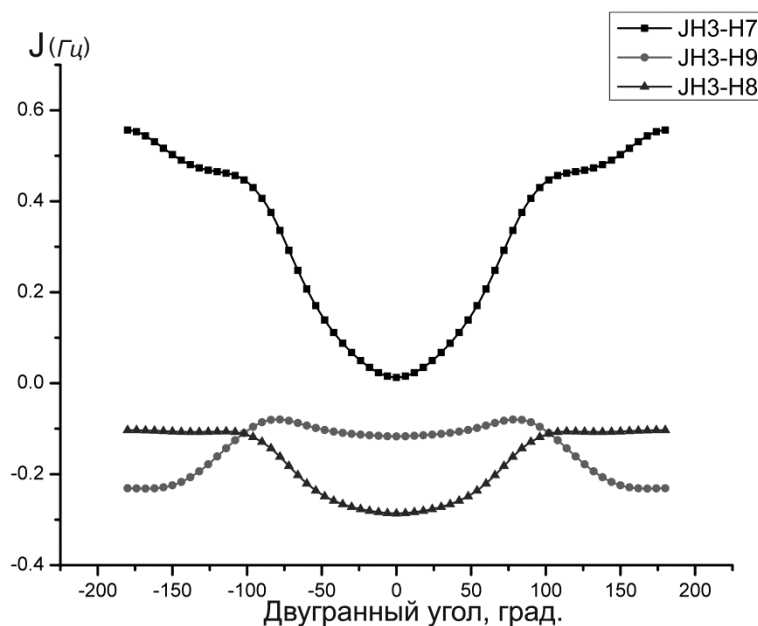
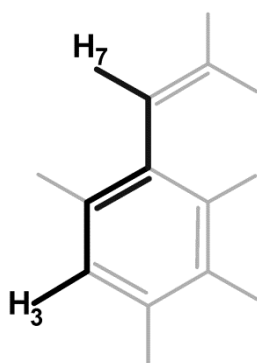


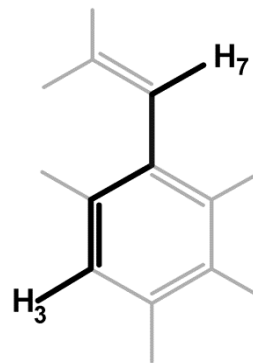
Рис. 3. Конформационная зависимость КССВ для *мета*-протонов бензольного кольца с протонами винильной группы стирола.

Правило альтернирования знаков выполняется и для *мета*-протонов стирола, как следует из данных, представленных на Рис. 4. Здесь одна положительная константа ССВ через пять связей $^5J_{\text{H3-H7}}$ (с метиновым протоном) и две отрицательные константы через шесть связей с протонами метиленовой группы $^6J_{\text{H3-H8}}$ и $^6J_{\text{H3-H9}}$. Следует отметить, что диапазон изменения константы $^5J_{\text{H3-H7}}$ значительно превышает диапазоны

соответствующих констант *мета*-протонов через шесть связей стирола. При этом ${}^5J_{\text{H3-H7}}$ обнаруживает сильное различие значений для плоских форм при $\varphi = 0^\circ$ (см. схему 2, *а*) и $\varphi = \pm 180^\circ$ (см. схему 2, *б*). Максимальное значение (0.56 Гц) соответствует конформации пути передачи спин-спинового взаимодействия по типу «зигзаг», для которого характерна *транс*-конфигурация всех трех двугранных углов: $\text{C}_1\text{--C}_2\text{=C}_3\text{--H}_3$, $\text{C}_\alpha\text{--C}_1\text{--C}_2\text{=C}_3$ и $\text{H}_7\text{--C}_\alpha\text{--C}_1\text{--C}_2$. Минимальное значение (0.01 Гц) константа ${}^5J_{\text{H3-H7}}$ принимает в альтернативной плоской форме, для которой двугранный угол $\text{H}_7\text{--C}_\alpha\text{--C}_1\text{--C}_2$ соответствует *цис*-конфигурации. Особенность конформационной зависимости КССВ ${}^5J_{\text{H3-H7}}$, по нашему мнению, определяется спецификой перекрывания орбиталей связей на пути передачи спин-спинового взаимодействия. Критическим фактором является взаимодействие орбиталей $\sigma_{\text{H7C}_\alpha} \rightarrow \pi_{\text{C1C2}}^*$. Проведенные нами расчеты показывают, что это взаимодействие является сильным в случае *транс*-расположения фрагмента $\text{C}_2\text{--C}_1\text{--C}_\alpha\text{--H}_7$ ($\varphi = \pm 180^\circ$, см. схему 2, структура *б*), что приводит к увеличению константы ${}^5J_{\text{H3-H7}}$.



а, $\varphi = 0^\circ$



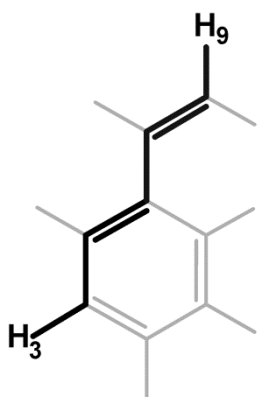
б, $\varphi = \pm 180^\circ$

Схема 2. Пути передачи спин-спинового взаимодействия для КССВ ${}^5J_{\text{H3-H7}}$:

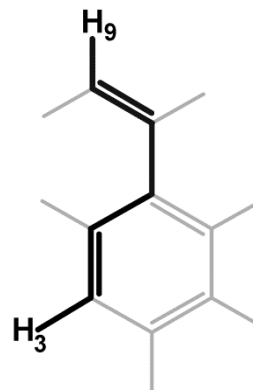
а, $\varphi = 0^\circ$; *б*, $\varphi = \pm 180^\circ$ (конфигурация по типу “зигзаг”).

Отрицательные константы через 6 связей ${}^6J_{\text{H3-H9}}$ и ${}^6J_{\text{H3-H8}}$ имеют *S*-образный характер зависимости в диапазоне от 0° до 180° . Константа ${}^6J_{\text{H3-H9}}$

имеет наибольшее по модулю значение (-0.23 Гц) при $\varphi = \pm 180^\circ$, в то время как константа ${}^6J_{\text{H3-H8}}$ имеет максимальное абсолютное значение при $\varphi = 0^\circ$ (-0.29 Гц, см. Рис. 4).



a, $\varphi = 0^\circ$



b, $\varphi = \pm 180^\circ$

Схема 3. Пути передачи спин-спинового взаимодействия для КССВ ${}^6J_{\text{H3-H9}}$:

a, $\varphi = 0^\circ$ (конфигурация по типу “длинный зигзаг”); **b**, $\varphi = \pm 180^\circ$.

Следует отметить, что важным фактором является взаимодействие орбиталей $\pi_{\text{C}\alpha\text{C}\beta} \rightarrow \pi_{\text{C1C2}}^*$ и $\pi_{\text{C1C2}} \rightarrow \pi_{\text{C}\alpha\text{C}\beta}^*$. Очевидно, что взаимодействие этих орбиталей определяется значением двугранного угла φ , причем для значения угла $\varphi = 0^\circ$ эти орбитали находятся в оптимальной для перекрывания конфигурации (см. схему 3, структура **a**). Это приводит к смещению значений константы ${}^6J_{\text{H3-H9}}$ вправо по числовой оси (отрицательные константы уменьшаются по абсолютной величине) для конфигурации “длинный зигзаг” по сравнению с конфигурацией для $\varphi = \pm 180^\circ$.

Можно было бы ожидать, что для *пара*-протона будут наблюдаться малые по величине константы с протонами винильной группы из-за большого числа связей, разделяющих эти ядра. В первую очередь, это касается σ -связей. Очевидно, что степень делокализации электронов σ -связей меньше, чем для π -связей, поэтому электронные эффекты, передаваемые через σ -связи затухают быстрее, чем эффекты, передаваемые через π -электроны [43]. По этой причине, а также из-за возникающей сложности

мультиплетной структуры спектров ЯМР ^1H в насыщенных системах, дальние КССВ используются реже, чем в ненасыщенных системах. Тем не менее, они важны и могут дать ключевую информацию о структуре и конформации молекул (см., например, [42, 44 и 45]). Вклад π -электронов может распространяться через значительно большее число связей (см., например, [46]). Из этого очевидно, что чем больше сопряженных двойных связей будет на пути передачи спин-спинового взаимодействия, тем в большей степени КССВ будут определяться относительной конфигурацией π -орбиталей. Этот фактор является доминирующими для описания КССВ протонов винильной группы с *пара*-протонами бензольного кольца.

Проведенные нами расчеты показали, что диапазоны изменения констант с *пара*-протоном больше, чем для соответствующих констант с *мета*-протонами. Конформационные зависимости всех трех констант $^6J_{\text{H4-H7}}$, $^7J_{\text{H4-H8}}$ и $^7J_{\text{H4-H9}}$ имеют схожий характер: все они симметричны относительно $\varphi = 0^\circ$, и имеют максимальные значения для плоских форм и минимальные значения для перпендикулярной конформации стирола (см. Рис. 5). Для шестичленных ароматических циклов существует важная особенность для КССВ *пара*-протонов с магнитными ядрами заместителя при C_1 . В стироле при этом возникает возможность передачи спин-спинового взаимодействия по двум эквивалентным путям: $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4$ и $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-C}_5\text{-C}_4$, что может объяснить неожиданно большие КССВ *пара*-протона по сравнению с *мета*-протонами бензольного кольца. Для *орто*- и *мета*-протонов кольца по отношению к заместителю соответствующие пути передачи спин-спинового взаимодействия не эквивалентны, и практически имеет смысл рассматривать только кратчайшие из них.

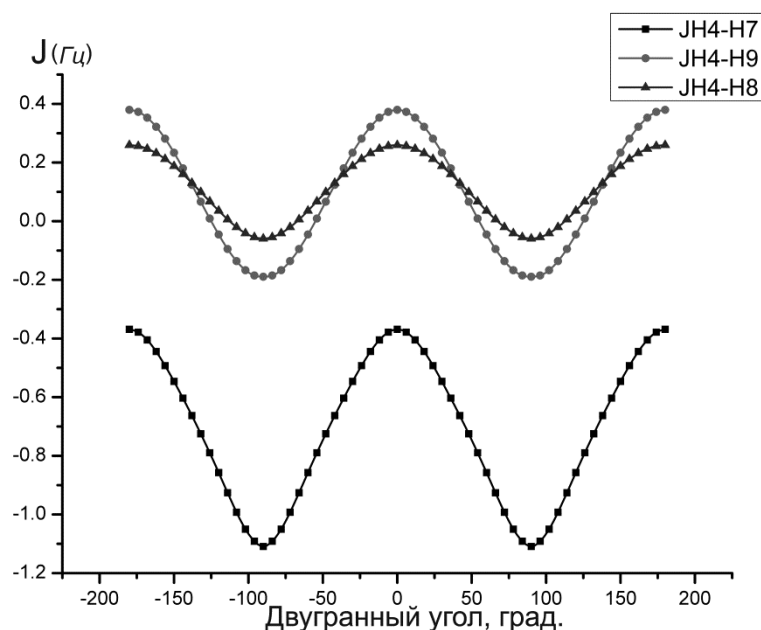


Рис. 4. Конформационная зависимость КССВ для *para*-протонов бензольного кольца с протонами винильной группы стирола.

Конформационные зависимости показывают, что для *para*-протона правило альтернирования знаков дальних КССВ выполняется, но не абсолютно. Константа через шесть связей с метиновым протоном винильной группы отрицательна для всех значений двугранного угла. Две другие константы через семь связей в основном положительны, однако при углах, соответствующих плоской конформации, они приобретают небольшие отрицательные значения.

Для получения количественной характеристики мы провели многомерный регрессионный анализ конформационных зависимостей всех КССВ в стироле в рамках модели с пятью гармоническими членами:

$$J_{ij} = C_{ij}^n \cos n\varphi, \text{ где } n = 0, \dots, 5. \quad (3)$$

Для всех констант точность описания конформационных зависимостей в рамках этой модели находится в диапазоне от 0.001 до 0.017 Гц. Коэффициенты C_{ij}^n для КССВ протонов H_2 , H_3 и H_4 с протонами H_7 , H_8 и H_9 приведены в таблице 1. Первый член в разложении 3 определяет вклад в величину константы, независимый от угла φ . Во всех КССВ протонов

бензольного кольца стирола с протонами винильной группы для коэффициентов C_{ij}^0 выполняется правило альтернирования знаков: для констант через четное число связей коэффициент отрицателен, для констант через нечетное число связей коэффициент положителен. В этом плане знаки коэффициентов C_{ij}^0 дают более четкую информацию о том, через какое количество связей проходит путь спин-спинового взаимодействия. Коэффициенты C_{ij}^4 оказались малыми по величине, а коэффициенты C_{ij}^5 для всех констант протонов бензольного кольца с протонами винильной группы являются незначимыми. Малость двух последних членов разложения **3** свидетельствует о гладкости конформационных зависимостей КССВ.

Таблица 1. Сопоставление расчетных КССВ с экспериментальными данными для КССВ протонов бензольного кольца с протонами винильной группы в стироле^a.

Индексы ядер i, j	C_{ij}^0	C_{ij}^1	C_{ij}^2	C_{ij}^3	C_{ij}^4	C_{ij}^5	Расчет	Эксперимент
H ₂ -H ₇	-0.779	0.359	0.297	-0.049	-0.041	0.004	-0.587	-0.5304(3)
H ₂ -H ₈	0.236	-0.058	0.033	0.102	-0.026	-0.014	0.257	0.0434(3)
H ₂ -H ₉	0.094	0.161	0.061	0.026	0.010	0.011	0.134	0.1602(3)
H ₃ -H ₇	0.322	-0.259	-0.058	-0.005	0.023	-0.007	0.285	0.3702(2)
H ₃ -H ₈	-0.171	-0.097	-0.031	0.007	0.009	-0.001	-0.191	-0.0409(3)
H ₃ -H ₉	-0.142	0.063	-0.043	-0.004	0.011	-0.002	-0.169	0.0163(3)
H ₄ -H ₇	-0.713	-0.001	0.348	-0.001	-0.021	-0.001	-0.488	-0.2286(4)
H ₄ -H ₈	0.108	0.000	0.157	0.000	-0.007	0.000	0.210	0.2351(3)
H ₄ -H ₉	0.094	0.000	0.284	0.000	-0.001	0.000	0.278	0.2906(4)

Примечание ^a Все параметры в Гц, для экспериментальных данных в скобках приведены стандартные отклонения.

Как следует таблицы 1, для *орто*- и *мета*-протонов следующим по значимости после свободного члена C_{ij}^0 является коэффициент C_{ij}^1 . Соответствующий вклад определяет различие констант для значений двугранных углов $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = \pm 180^\circ$. Для *пара*-протона конформационные зависимости количественно определяются одним членом - C_{ij}^2 , который

характеризует эффекты π -сопряжения бензольного кольца и винильной группы.

Строго говоря, конформационные зависимости могут наблюдаться не только между теми ядрами, для которых путь передачи спин-спинового взаимодействия проходит через связь C_1-C_α . Изменение двугранного угла φ может оказывать влияние и на константы внутри «жестких» фрагментов молекулы стирола: бензольного кольца и винильной группы. В таблице 2 приведены параметры конформационных зависимостей для внутрикольцевых КССВ бензольного кольца стирола и между протонами винильной группы, которым не было уделено внимание в литературе. Для внутрикольцевых констант бензольного кольца подобные эффекты невелики: они не превышают 0.21 Гц для всех констант за исключением константы $^3J_{H_2-H_3}$, для которой этот порог заметно превышает (0.51 Гц).

Таблица 2. Сопоставление расчетных КССВ с экспериментальными данными для внутрикольцевых протон-протонных КССВ бензольного кольца стирола и между протонами винильной группы^а.

Индексы ядер i, j	C_{ij}^0	C_{ij}^1	C_{ij}^2	C_{ij}^3	C_{ij}^4	C_{ij}^5	Расчет		Экспери- мент
							Модель А	Модель В	
<i>Внутрикольцевые КССВ</i>									
H ₂ -H ₃	8.719	0.106	0.113	0.117	0.013	-0.007	8.793	7.817	7.7972(3)
H ₂ -H ₄	0.904	-0.007	-0.037	-0.034	-0.005	-0.001	0.879	1.259	1.2454(3)
H ₂ -H ₅	0.461	0.022	-0.012	0.036	0.002	-0.001	0.453	0.626	0.6053(3)
H ₂ -H ₆	1.523	0.000	0.043	0.000	-0.005	0.000	1.550	1.93	1.9177(2)
H ₃ -H ₄	8.444	-0.022	-0.039	-0.063	-0.001	0.001	8.418	7.443	7.4445(3)
H ₃ -H ₅	0.996	0.000	0.024	0.000	0.011	0.000	1.011	1.391	1.4194(2)
<i>КССВ между протонами винильной группы</i>									
H ₇ -H ₉	12.053	0.000	0.001	0.000	0.187	0.000	12.054	10.922	10.9010(3)
H ₇ -H ₈	17.548	0.000	0.261	0.000	0.148	0.000	17.717	17.538	17.6009(3)
H ₈ -H ₉	2.894	0.001	-0.912	0.001	-0.140	0.001	2.303	1.334	1.0516(3)

Примечание ^а Все параметры в Гц, для экспериментальных данных в скобках приведены стандартные отклонения.

Напротив, для протонов винильной группы конформационная зависимость выражена значительно сильнее. Несколько неожиданный результат получился для константы ${}^2J_{\text{H8-H9}}$, для которой наблюдается большое значение коэффициента $C_{ij}^2 = -0.912$ Гц.

Сопоставление эксперимента и результатов расчета

Полученные нами функции распределения позволяют сделать оценку усредненных по тепловым движениям констант спин-спинового взаимодействия в стироле (см. соотношение 4):

$${}^n J_{i,j}^{\text{vibr}} = \sum_{k=1}^N \{ \Psi(\phi_k) J_{i,j}(\phi_k) \}, \quad (4)$$

где N – число точек на конформационной зависимости КССВ.

В настоящей работе мы использовали два подхода для предсказания значений КССВ. В простейшем варианте (модель А) расчетные константы (${}^n J_{i,j}^{\text{расчет}}$) в стироле принимались непосредственно равными тем, которые получались преобразованием конформационных зависимостей с учетом тепловых движений молекулы (${}^n J_{i,j}^{\text{vibr}}$):

$${}^n J_{i,j}^{\text{расчет}} = {}^n J_{i,j}^{\text{vibr}}. \quad (5)$$

КССВ для протонов бензольного кольца стирола с протонами винильной группы приведены в таблице 1. Сравнение расчетов с экспериментом обнаруживает удовлетворительное согласие для тех констант, для которых нам удалось надежно установить знак константы экспериментально. Лишь для константы ${}^6J_{\text{H3-H9}}$ знак расчетной константы оказался отрицательным, в то время как знак экспериментальной константы положительный. Тем не менее, экспериментальное значение константы очень мало по абсолютной величине, поэтому это расхождение знаков не является критичным. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных и расчетных КССВ протонов бензольного кольца стирола с протонами винильной группы составляет 0.13 Гц, что является удовлетворительным.

Результаты расчетов для внутрикольцевых протон-протонных КССВ и КССВ между протонами винильной группы стирола в рамках модели А приведены в таблице 2. Совпадение экспериментальных и расчетных значений для обеих этих групп констант оказывается равным 0.69 Гц, что нельзя назвать достаточно хорошим. Причин такого отклонения может быть несколько. Во-первых, это ограничение связано с выбором метода расчета КССВ и квантовохимического приближения [27]. Во-вторых, могут проявляться эффекты динамической структуры, связанные с колебаниями малой амплитуды, соответствующие валентным и высокочастотным деформационным колебаниям. До настоящего времени учет эффектов этого типа требует построения адиабатической модели колебаний, что чрезвычайно ресурсоемко и изучено лишь на нескольких малых молекулах [4]. Численные оценки протон-протонных КССВ показали, что учет динамики этого типа при оценке протон-протонных КССВ может приводить к поправкам их значений на 1 Гц и более [4, 27].

В качестве практического метода мы предлагаем использовать поправки, описывающие как несовершенство квантовохимических методов, так и недостаточно полный учет быстрых колебательных процессов. Для этого нам представляется перспективным использовать хорошо изученные модельные соединения. При расчете КССВ между протонами бензольного кольца стирола целесообразно использовать опорные экспериментальные данные для бензола, имеющего близкую электронную структуру и жесткую геометрию молекулы [47], а для протонов винильной группы стирола – данные по этилену [48], см. таблицу 3.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные КССВ (Гц) в бензоле и этилене.

Индексы ядер i, j	Расчет	Экспери- мент ^а	Δ
<i>Бензол</i>			
H ₂ -H ₃	8.515	7.539(4)	0.976
H ₂ -H ₄	0.998	1.378(3)	-0.38
H ₂ -H ₅	0.487	0.660(3)	-0.173
<i>Этилен</i>			
H ₁ -H _{1'}	3.340	2.37(3)	0.969
H ₁ -H _{2c}	12.779	11.65(1)	1.132
H ₁ -H _{2t}	19.193	19.01(2)	0.179

Примечание ^а Все параметры в Гц, экспериментальные данные бензола см. [47], для этилена см. [48]; в скобках приведены стандартные отклонения.

В таблице 3 также приведены расчетные данные для бензола и этилена, полученные в настоящей работе в том же приближении, которое использовалось для расчета конформационных зависимостей КССВ стирола. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для бензола и этилена обнаруживает весьма существенные отклонения (до 1 Гц и более), которые были учтены при расчетах КССВ в стироле в рамках модели В. Соответствующие формулы для расчета КССВ с поправками по бензолу и этилену приведены в соотношениях 6 и 7, соответственно.

$${}^n J_{i,j}^{\text{расчет}} = {}^n J_{i,j}^{\text{vibr}} + \Delta(\text{бензол}), \quad (6)$$

$${}^n J_{i,j}^{\text{расчет}} = {}^n J_{i,j}^{\text{vibr}} + \Delta(\text{этилен}). \quad (7)$$

Мы рассчитываем на то, что предложенный нами подход позволит выявить динамику внутреннего вращения винильной группы относительно бензольного кольца в условиях несовершенства современных квантовохимических методов и недостаточно полного учета быстрых колебательных процессов. В этом плане он реализует принцип аддитивности влияния независимых структурных факторов, который хорошо зарекомендовал себя для расчетов магнитных свойств молекул [1, 49].

Результаты расчетов в рамках модели В также приведены в таблице 2. Сравнение этих данных с экспериментом обнаруживает отличное соответствие, см. рис. 6. Для семи из девяти констант, представленных в таблице 2, отклонение эксперимента от расчетных данных не превышает 0.02 Гц. Наибольшее отклонение 0.28 Гц наблюдается для константы $^2J_{\text{H8-H9}}$ что, по нашему мнению, может быть из-за колебательных эффектов более высокого порядка, вызванных стерическим отталкиванием *орто*-протонов бензольного кольца с протонами винильной группы.

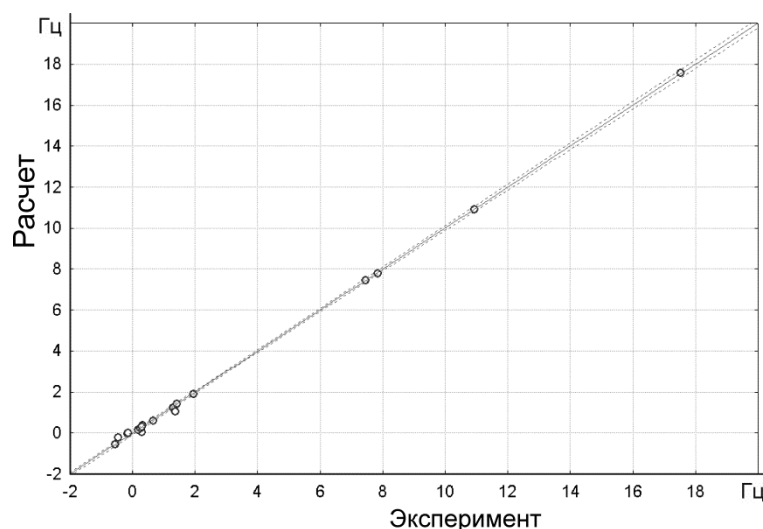


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных и расчетных КССВ в стироле в рамках модели В.

Соответствующее уравнение регрессии:

$$^n J^{\text{эксп}} = A * ^n J^{\text{расч}} + B \quad (8)$$

характеризуется значениями коэффициента $A = 1.000$ и свободного члена $B = 0.023$ Гц. Высокий коэффициент корреляции $R = 0.9997$ и низкое значение среднеквадратичного отклонения экспериментальных и рассчитанных по уравнению регрессии констант ($\text{СКО} = 0.13$ Гц) позволяют сделать вывод о том, что построенная модель динамики внутреннего вращения винильной группы относительно бензольного кольца отлично согласуется с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе.

Экспериментальная часть.

Оптимизацию структуры в стационарных точках и расчет NBO проводили в приближении изолированной молекулы в рамках теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка с базисными функциями *aug-cc-pVTZ* с использованием программного комплекса Gaussian 09 [50]. Потенциал рассчитывали в том же приближении методом сканирования в режиме “relaxed scan” с интервалом сканирования 6°. Для вычисления конформационных зависимостей КССВ ${}^nJ_{HH}$ использовали метод FPT DFT (B3LYP) с базисными функциями типа *aug-cc-pvtz* [36]. Решение одномерной колебательной задачи проводили в базисе 360 тригонометрических функций с помощью программы Revibr-6.23 [5]. Суммарная функция распределения получена суммированием квадратов колебательных волновых функций взвешенных с учетом Больцмановских факторов для температуры 303 К.

Экспериментальные значения КССВ в стироле были получены анализом мультиплетной структуры спектров ЯМР стирола по полной форме линий. Были зарегистрированы спектры 0.5 М раствора стирола в дейтеробензоле при температуре 303 К на приборах Bruker DPX 300 и Bruker Avance-AV 600. Относительные знаки дальних КССВ были установлены с помощью дополнительных расчетов с тотальным альтернированием знаков девяти констант протонов бензольного кольца стирола с протонами винильной группы ${}^nJ_{HH}$. Проведено две серии (300 МГц и 600 МГц) по 512 расчетов. Установлено, что величины эффективных КССВ имеют значимый фактор полевой зависимости, что объясняется неполным усреднением диполь-дипольного взаимодействия между протонами вследствие частичного ориентирования магнитно-анизотропных молекул стирола сильным магнитным полем спектрометра [51]. Истинные КССВ были установлены при совместном анализе спектров на 300 и 600 МГц с учетом остаточного диполь-дипольного взаимодействия [52].

Список литературы.

1. Ганина Т.А., Чертков В.А. *Журн. Орган. Химии* **2016**, 52, 500 [Ganina T.A., Chertkov V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 489].
2. Gatti F., *Molecular Quantum Dynamics – From Theory to Applications*. Springer, **2014**, 273.
3. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, **1998**, 334.
4. Wigglesworth R.D., Raynes W.T., Kirpekar S., Oddershede J., Sauer S.P.A., *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 3735.
5. Чертков А.В., Покровский О.И., Шестакова А.К., Чертков В.А. *ХТС*. **2008**, 782 [Chertkov A.V., Pokrovskiy O.I., Shestakova A.K., Chertkov V.A. *Chem. Heterocyclic. Compd.* **2008**. 44, 621.].
6. Чертков А.В., Шестакова А.К., Чертков В.А. *ХТС*. **2012**, 438 [Chertkov A.V., Shestakova A.K., Chertkov V.A. *Chem. Heterocyclic. Compd.* **2012**. 48, 412].
7. Абраменков А.В. *Журн. Физ. Химии* **1995**, 69, 1048.
8. Sirish M., Chertkov V.A., Schneider H.-Y. *Chem. Eur.J.* **2002**, 1181.
9. Сергеев Н. М., Чертков В. А. *Докл. АН СССР* **1986**, 1186.
10. Choi C.H., Kertesz M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3823.
11. Granadino-Roldan J.M., Fernandez-Gomez M., Navarro A. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 372, 255.
12. Ralowski W.M., Mjoberg P.J., Ljunggren S.O., *J. Mol. Struct.*, **1976**, 30, 1.
13. Ralowski W.M., Mjoberg P.J., Ljunggren S.O., *J. Mol. Struct.*, **1976**, 31, 169.
14. Caminati W., Vogelsanger B., Bauder A., *J. Mol. Spectrosc.*, **1988**, 128, 384.
15. Hollas J.M., Musa H. Ridley T., Turner P.H., Weisenberger K.H., Fawcett V., *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, 94, 437.
16. Facchine K.L., Staley S.W., Van Zijl P.C.M., Mishra P.K., Bothner-By A.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4900.

-
17. Celebre G., De Luca G., Longeri M., Pileiod G., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 7075.
 18. Emsley J.W., Longeri M., *Mol. Phys.*, **1981**, 42, 315.
 19. Peat I.R., Reynolds W.F. *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 2403.
 20. Cochran J.C., Hagen K., Paulen G., Shen Q., Tom S., Traetteberg M., Wells C. *J. Mol. Struct.* **1997**, 413-414, 313.
 21. Tsuzuki S., Tanabe K., Osawa E. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6175.
 22. Hargitai R., Szalay P. G., Pongor G., Fogarasi G. *J. Mol. Struct. Theochem.* **1994**, 306, 293.
 23. Barfield M., Macdonald C.J., Peat I.R., Reynolds W.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4195.
 24. Nies H., Bauer H., Roth K., Rewicki D. *J. Magn. Reson.* **1980**, 39, 521.
 25. Barfield M. *Magn. Reson. Chem.*, **2003**, 41, 344.
 26. Зубков С.И., Голотвин С.С., Чертков В.А. *Изв. РАН, серия Хим.* **2002**, 51, 1129 [Zubkov S.V., Golotvin S.S., Chertkov V.A. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, vol. 51, p. 1129].
 27. Krivdin L. B., Contreras R. H. *Annu. Rep. NMR Spectro.*, **2007**, 61, 135.
 28. Foresman J.B., Frisch A. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., **1996**, 354.
 29. Скорынин И.Ю., Мамаев В.М., Хакимова О.А., Чертков В.А., Борисов Е.В. *Журн. Структур. Химии* **1991**, 32, 84 [Skorynin I.Y., Mamaev V.M., Khakimova O.A., Chertkov V.A., Borisov E.V. *Russ. J. Struct. Chem* **1991**, v. 32, p. 224].
 30. Pophristic V., Goodman L. *Nature* **2001**, 411, 565.
 31. Schreiner P. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 3579.
 32. Leshcheva I.F., Torocheshnikov V.N., Sergeyev N.M., Chertkov V.A., Khlopkov V.N. *J. Magn. Reson.* **1991**, 94, 1.
 33. Godunov I.A., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Pupyshev V.I. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 10159.

-
34. Gray S.K., Miller W.H., Yamaguchi Y., Shaefer III H.F. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2733.
35. Levitt M.H. Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. N.-Y.: J. Wiley, **2001**, 686.
36. Deng W., Cheeseman J. R., Frisch M. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 1028.
37. McConnell H.M. *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 2454.
38. Wilkens S.J., Westler W.M., Markley J.L., Weinhold F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12026.
39. Gunther H. NMR Spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry (3 edition) Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, 734.
40. Drouin B.J., Gruhn N.E., Madden, J.F., Kukolich, S.G.; Barfield M.; Glass R.S. *J. Phys. Chem., A*, **1997**, 101, 9180.
41. Ernst L., Wray V., Chertkov V.A., Sergeyev N.M. *J. Magn. Reson.* **1977**, 25, 125.
42. Kovalev V., Shokova E., Chertkov V., Tafeenko V., *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 1508
43. Sproviero E.M., Burton G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 7834.
44. Muzalevskiy V.M., Rulev A.Yu., Kondrashov E.V., Romanov A.R., Ushakov I.A., Chertkov V.A., Nenajdenko V.G., *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 1612.
45. Chertkov V.A., Sergeyev N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6750.
46. Grafenstein J., Tuttle T., Cremer D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 452.
47. Chertkov V.A. Sergeyev N.M., *J. Magn. Reson.*, **1983**, 52, 400.
48. Kaski J., Lantto P., Vaara J., Jokisaari J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3993.
49. Шеберстов К.Ф., Чертков В.А., *Изв. РАН, сер. хим.*, **2015**, 4, 794.
50. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R.,

Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., “*Gaussian 09W, Revision A.02*”, Gaussian, Inc., Wallingford, **2009**.

51. Шестакова А.К., Макаркина А.В., Смирнова О.В., Штерн М. М., Чертков В. А. *Изв. АН Сер. хим.* **2006**, 1309 [Shestakova A.K., Makarkina A.V., Smirnova O.V., Shtern M.M., Chertkov V.A. *Rus. Chem. Bull.*, **2006**, 55, 1359].
52. Cheshkov D.A., Ganina T.A., Sinitsyn D.O., Chertkov V.A. *EUROMAR-2011 Magnetic Resonance Conference*, Frankfurt, **2011**, 277.