

УДК 543.422.25 : 547.1

# ПРЯМЫЕ КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Кривдин Л. Б., Калабин Г. А.

В обзоре представлено современное состояние работ по изучению прямых констант спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  — наиболее трудноизмеряемых параметров спектров ЯМР, содержащих уникальную структурную информацию. Проведен анализ основных факторов, определяющих величину прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ : гибридизации взаимодействующих атомов, электронного влияния заместителей, стерических и сольватационных эффектов, влияния неподеленных электронных пар гетероатомов. Рассмотрены возможности использования прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  для решения разнообразных задач структурной химии; особое внимание уделено перспективам использования этих параметров в стереохимии и конформационном анализе.

Библиография — 232 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Природа спин-спинового взаимодействия между непосредственно связанными ядрами углерода	5
III. Основные факторы, определяющие изменение прямых КССВ $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$	7
IV. Структурные приложения	18

## I. ВВЕДЕНИЕ

Измерение в спектрах ядерного магнитного резонанса констант спин-спинового взаимодействия между ядрами  $^{13}\text{C}$  (КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  или  $^nJ_{\text{CC}}$ ) при естественном содержании этого изотопа ( $\sim 1,1\%$ ) сопряжено с регистрацией сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  молекул, содержащих одновременно два ядра  $^{13}\text{C}$ . Доля таких молекул в природной смеси изотопомеров составляет всего  $\sim 0,01\%$ , т. е. одна молекула из 10 000. Это обстоятельство, а также низкая относительная чувствительность метода ЯМР  $^{13}\text{C}$ , делают КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  наиболее труднодоступными среди параметров ЯМР высокого разрешения органических соединений.

Первые работы по экспериментальному измерению КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  относятся к началу 60-х гг. [1—3] и осуществлены для модельных соединений, обогащенных изотопом  $^{13}\text{C}$ . Сложность синтеза широкого круга таких соединений явилась одной из причин того, что в последующие 10—15 лет такие работы носили несистематический характер. Ситуация существенно изменилась в конце 70-х гг. с появлением коммерческих Фурье-спектрометров ЯМР со сверхпроводящими магнитами, совершенными импульсными программаторами, высокочувствительными устройствами регистрации сигнала, обеспечившими реальный рост чувствительности метода в среднем на два порядка. Вместе с успехами в синтезе  $^{13}\text{C}$ -меченых соединений это привело к бурному росту исследований КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  [4—10]. Так, если к 1979 г. было известно около 700 экспериментальных значений прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  ( $J_{\text{CC}}$ ), то к 1981 г. их было измерено уже около 1800 [10].

Особое место в развитии исследований КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  занимает разработанный Баксом, Фрименом и Кэмпселлом метод наблюдения сателлитов  $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в режиме «подавления» сигналов основных изотопомеров [11, 12]. Суть метода, названного авторами INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer

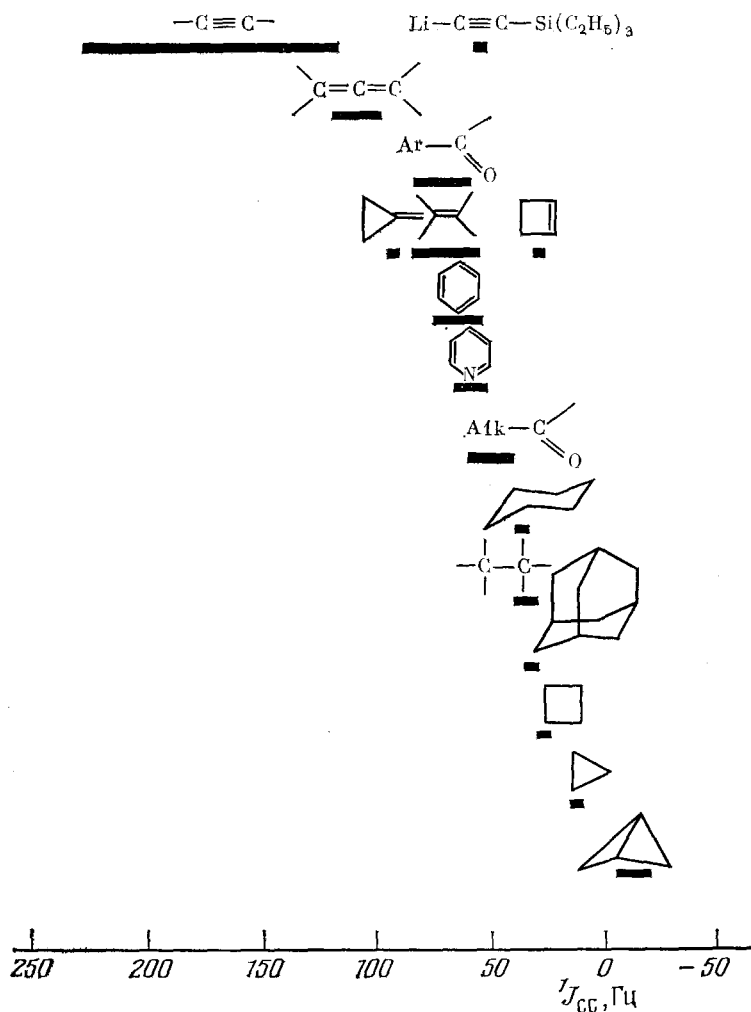


Рис. 1. Диапазоны изменений прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  в различных классах органических соединений [8, 9]

Experiment) заключается в переводе намагниченности сателлитов в состояние «двухквантовой когерентности»  $\mathcal{S}_2$  с последующим разделением компонент  $\mathcal{S}_2$  и составляющей намагниченности  $\mathcal{S}_0$ , соответствующей ядрам  $^{13}\text{C}$ , не имеющим КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ . Не увеличивая чувствительности по сравнению с обычным методом регистрации сигналов  $^{13}\text{C}$ , метод существенно облегчает измерение слабых сигналов, обусловленных КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  в образцах с природным содержанием изотопов, поскольку снимает проблему их перекрывания с мощными сигналами основных изотопов, сигналами примесей, а также сигналов, модулированных вращением ампулы. Позднее был реализован двумерный вариант базового метода INADEQUATE [13—15], а также модифицированный и скомбинированный с некоторыми другими импульсными последовательностями [16—24]. В результате измерение КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  на современных спектрометрах стало в настоящее время таким же доступным, как регистрация самих спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  15 лет назад.

В настоящем обзоре проведено обобщение известных данных только по прямым КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ , поскольку геминальные, вицинальные и дальние константы  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  уже явились предметом недавнего обстоятельного рассмотрения [8, 9]. Как видно из приведенной корреляционной диаграммы (рис. 1), диапазон изменения прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  исключительно велик: от  $-20$  Гц в бициклобутанах до  $+230$  Гц в аце-

тиленах<sup>1</sup>. Велика и их информативность, поскольку точность измерения этих КССВ составляет 0,1 Гц и выше. Внимание акцентируется на основных наметившихся приложениях  $^1J_{\text{CC}}$  для решения разнообразных структурных задач органической химии, таких, как использование  $^1J_{\text{CC}}$  в стереохимии и конформационном анализе, изучение эффектов замещения и свойств заместителей, установление путей биосинтеза и определение строения сложных синтетических и природных соединений; структурные исследования природы углерод-углеродной связи (оценка s-характеров, т. е. доли 2s-орбиталей атомов углерода в соответствующих гибридных атомных орбиталях, гибридизации взаимодействующих атомов, длин связей и их силовых постоянных, некоторых других важных характеристик). Экспериментальные результаты отдельных работ привлекаются в минимальном объеме и используются как конкретные примеры. Рассмотрению структурных приложений прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  предшествуют разделы, касающиеся состояния теоретических расчетов этих констант и анализа факторов строения, определяющих их значения.

## II. ПРИРОДА СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ НЕПОСРЕДСТВЕННО СВЯЗАННЫМИ ЯДРАМИ УГЛЕРОДА

Расчеты прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  на основе современной теории спин-спинового взаимодействия, как правило, не приводят к количественному совпадению с экспериментом, однако в ряде случаев позволяют понять основные тенденции изменения экспериментальных значений  $^1J_{\text{CC}}$ . В настоящем разделе кратко рассмотрены основные результаты теоретического изучения  $^1J_{\text{CC}}$ ; более подробное обсуждение вопросов теории и расчета  $^1J_{\text{CC}}$  можно найти в работах [25, 26].

### 1. Механизмы взаимодействия

Магнитные моменты двух непосредственно связанных ядер  $^{13}\text{C}$  взаимодействуют по механизму спиновой поляризации. Соответствующие этому взаимодействию прямые КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  определяются тремя вкладками, возникающими по трем независимым механизмам спин-спинового взаимодействия: Ферми-контактным (контактное электронно-ядерное взаимодействие), спин-орбитальным (взаимодействие орбитальных электронных токов с ядерными моментами) и диполь-дипольным (взаимодействие электронных и ядерных диполей) [27].

Ферми-контактный вклад пропорционален произведению s-орбитальных плотностей на взаимодействующих ядрах, в то время как оба неконтактных вклада пропорциональны произведению одноцентровых интегралов валентных p-электронов взаимодействующих ядер углерода. Первый приемлемый алгоритм расчета перечисленных вкладов был предложен Близзардом и Сэнтри [28, 29], которые установили, что в ряде случаев оба расчета  $^1J_{\text{CC}}$  достаточно только Ферми-контактного вклада; включение в расчет неконтактных вкладов в общем случае приводит к улучшению соответствия теоретических и экспериментальных значений  $^1J_{\text{CC}}$ , что особенно заметно проявляется для КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  тройной связи.

Проблема соотношения вкладов прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  обстоятельно изучена с использованием самых различных неэмпирических и полумэмпирических методов [28—43].

В общем случае Ферми-контактный вклад ( $^1J_{\text{ФК}}$ ) положителен, и, как правило, доминирует, спин-орбитальный вклад ( $^1J_{\text{СО}}$ ) отрицателен, а диполь-дипольный вклад ( $^1J_{\text{ДД}}$ ) имеет переменный знак и незначителен. Неконтактные взаимодействия становятся существенными для не-

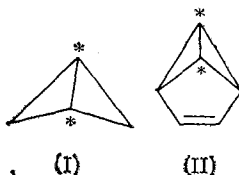
<sup>1</sup> Немногочисленные работы по экспериментальному измерению знаков  $^nJ_{\text{CC}}$  позволяют считать, что все прямые и вицинальные КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  положительны (за исключением стерически напряженных систем бициклобутанового ряда), в то время как гемминальные константы имеют переменный знак [5, 6].

Таблица 1

Соотношение вкладов  ${}^1J_{\text{ФК}}$ ,  ${}^1J_{\text{СО}}$  и  ${}^1J_{\text{ДД}}$  (Гц) прямых КССВ  ${}^{13}\text{C}$ — ${}^{13}\text{C}$  этана, этилена и ацетилена, рассчитанные при использовании различных методов [26]

Метод расчета	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		$\text{HC}\equiv\text{CH}$	
	${}^1J_{\text{ФК}}$	${}^1J_{\text{СО}} + {}^1J_{\text{ДД}}$	${}^1J_{\text{ФК}}$	${}^1J_{\text{СО}} + {}^1J_{\text{ДД}}$	${}^1J_{\text{ФК}}$	${}^1J_{\text{СО}} + {}^1J_{\text{ДД}}$
Неэмпирический метод со сканированием молекулярных орбиталей	19,7	—	53,9	—	14,9	—
Неэмпирический метод прямого суммирования по состояниям	17,4	0,6	69,2	-1,2	190,7	2,2
Неэмпирический обобщенный метод Хартри-Фока	—	1,2	—	-7,4	—	19,7
Метод конечных возмущений в приближении ЧПДП	41,5	—	82,1	—	163,8	—
Самосогласованная теория конечных возмущений в приближении ЧПДП	35,6	-2,2	70,6	-14,7	140,8	31,9
Метод конечных возмущений в приближении МЧПДП/3	29,9	0,2	72,3	2,5	84,0	87,5
Метод прямого суммирования по состояниям в приближении ЧПДП с локализованными молекулярными орбиталями	27,2	-1,1	71,6	-2,7	141,6	3,6
Эксперимент [2]	34,6		67,6		171,5	

насыщенных и особенно для стерически напряженных систем с «необычной» гибридизацией. В последних роль неконтактных взаимодействий возрастает главным образом за счет уменьшения Ферми-контактного вклада, который в данном случае может быть отрицательным [44—48]. Например, в молекулах бициклобутана (I) и структурного изомера бензола — бензвалена (II) все три вклада  ${}^1J_{\text{СС}}$  мостиковых атомов углерода<sup>2</sup> сравнимы по величине и отрицательны [44], т. е. теория в этом случае предсказывает отрицательный знак результирующей константы, что впоследствии было подтверждено экспериментально [49, 50].



Другим крайним примером являются производные ацетилена, в которых все три вклада положительно [26, 39—41].

Следует отметить, что результаты изучения соотношения вкладов  ${}^1J_{\text{СС}}$  сильно зависят от используемых расчетных методов, поэтому интерпретировать их следует с определенной осторожностью. В табл. 1 приведены значения Ферми-контактного и суммы неконтактных вкладов ( ${}^1J_{\text{ДД}} + {}^1J_{\text{СО}}$ ), рассчитанные несколькими методами для молекул этана, этилена и ацетилена. Различные методы дают очень существенный разброс как в оценке относительной значимости отдельных вкладов, так и в рассчитанных значениях  ${}^1J_{\text{СС}}$ , что особенно ярко проявляется для молекулы ацетилена. Метод конечных возмущений в приближении МЧПДП/3 является, по-видимому, наименее приемлемым для расчета  ${}^1J_{\text{СС}}$  в ацетиленовых соединениях ввиду явного завышения относительной роли неконтактных взаимодействий.

## 2. Пути передачи взаимодействия

Перечисленные выше три механизма взаимодействия между спинами ядер  ${}^{13}\text{C}$  могут осуществляться с участием орбиталей  $\sigma$ - или  $\pi$ -типа. Для разделения этих двух путей передачи был использован метод час-

<sup>2</sup> Здесь и далее звездочкой помечены взаимодействующие ядра углерода.

точно ограниченных молекулярных орбиталей в приближении ЧПДП и показано, что Ферми-контактное взаимодействие передается в основном по  $\sigma$ -системе, в то время как оба неконтактных взаимодействия передаются практически полностью по системе  $\pi$ -электронов [51]. Методом прямого суммирования по состояниям в приближении ЧПДП установлено, что в молекулах ацетилена, этилена и бензола спин-спиновое взаимодействие между непосредственно связанными ядрами  $^{13}\text{C}$  на 80—90% передается по  $\sigma$ -механизму [52]. Близкий вывод сделан путем расчета  $^1J_{\text{CC}}$  в этих же молекулах методом самосогласованной теории конечных возмущений в приближении ЧПДП с последовательным исключением одноцентровых обменных интегралов между  $2s$ - и одной или более выбранных  $2p$ -орбиталей одного из взаимодействующих атомов углерода [53].

Таким образом, в случае доминирования Ферми-контактного вклада (что имеет место практически во всех соединениях) спин-спиновое взаимодействие между непосредственно связанными ядрами углерода передается по  $\sigma$ -электронной системе.

### III. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРЯМЫХ КССВ $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$

#### 1. Гибридизация взаимодействующих атомов

Основным фактором, определяющим изменение прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ , является гибридизация взаимодействующих атомов углерода. Уже в самых первых экспериментах было обнаружено, что значения  $^1J_{\text{CC}}$  резко возрастают с увеличением  $s$ -порядка, т. е. доли  $2s$ -орбиталей атомов углерода, участвующих в образовании соответствующей углерод-углеродной связи [1—3].

Наблюдаемая зависимость становится понятной, если учесть, что Ферми-контактный вклад  $^1J_{\text{ФК}}$  (который, как было отмечено выше, доминирует в подавляющем большинстве случаев) в приближении «средней энергии возбуждения» пропорционален  $s$ -порядку связи [27]:

$$^1J_{\text{ФК}} = \frac{64\pi^2\beta^2}{9(\Delta E)} \langle s_A | \delta(r_A) | s_A \rangle \langle s_B | \delta(r_B) | s_B \rangle P_{s_A s_B}^2. \quad (1)$$

Здесь  $\beta$  — магнетон Бора,  $\Delta E$  — средняя энергия возбуждения,  $\langle s_A | \delta(r_A) | s_A \rangle$  и  $\langle s_B | \delta(r_B) | s_B \rangle$  — одноцентровые интегралы для  $2s$ -орбиталей углеродных атомов А и В,  $P_{s_A s_B}$  — соответствующий элемент матрицы плотности первого порядка валентных  $s$ -электронов.

#### а) Формальная связь с гибридизацией

Первое количественное описание прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  в рамках гибридизации взаимодействующих атомов предложили Фрей и Бернштейн, которые провели измерение  $^1J_{\text{CC}}$  в тринадцати  $^{13}\text{C}$ -меченых соединениях, соответствующих шести формальным типам гибридизации взаимодействующих атомов и установили, что КССВ  $^1J_{\text{CC}}$  (Гц) пропорциональны произведению  $s$ -характеров гибридных орбиталей, образующих соответствующую углерод-углеродную связь [3]:

$$^1J_{\text{AB}} = 576s_A s_B - 3,4 \quad (2)$$

Позднее аналогичное соотношение было получено Гюнтером и Херригом [54].

Более точное описание этой зависимости было предложено Ньютоном и соавт. [44], которые обнаружили корреляцию экспериментальных значений  $^1J_{\text{CC}}$  (Гц) с рассчитанными методом конечных возмущений в приближении ЧПДП произведениями  $s$ -характеров гибридных орбиталей в 16 углеводородах различного строения:

$$^1J_{\text{AB}} = 621s_A s_B - 10,2 \quad (3)$$

Последнее соотношение отличается от уравнения (2) значимым отрицательным свободным членом, что имеет, как будет показано ниже, существенное значение для описания изменения  $^1J_{\text{CC}}$  в стерически напряженных системах.

В работе [55] предпринята попытка включить в корреляционные уравнения типа (2), (3) интегралы перекрывания гибридных орбиталей взаимодействующих атомов, однако полученное соотношение не получило широкого распространения.

Если считать, что одноцентровые интегралы перекрывания 2s-орбиталей атомов углерода в уравнении (1) постоянны, то при доминировании Ферми-контактного взаимодействия КССВ  $^1J_{\text{CC}}$  должны быть пропорциональны квадрату соответствующего элемента матрицы плотности  $P_{sAsB}^2$ . Подобные зависимости отмечались в работах [53, 56, 57]. Пересчет данных работы [53] с привлечением известных к настоящему времени экспериментальных значений  $^1J_{\text{CC}}$  по методу наименьших квадратов привел нас<sup>3</sup> к уравнению (4), описывающему изменение 60 значений  $^1J_{\text{CC}}$  в 47 соединениях с различной гибридизацией взаимодействующих атомов ( $r=0,956$ ,  $s=3,5$  Гц)

$$^1J_{\text{AB}} = 475,7 (\pm 19,0) P_{sAsB}^2 + 6,6 (\pm 1,8) \quad (4)$$

Описание изменения  $^1J_{\text{CC}}$  в рамках гибридизации находит хорошее экспериментальное подтверждение для различных соединений [54—60], включая заряженные системы [61].

#### б) Неадекватность модели гибридизации

Успешное описание изменения  $^1J_{\text{CC}}$  в рамках концепции гибридизации оказалось возможным только для набора систем с широким варьированием s-порядка сравниваемых связей и не содержащих заместителей с сильно различающимися электронодонорными (акцепторными) и стерическими свойствами. Известен ряд примеров, когда модель гибридизации не отражает даже основных тенденций изменения  $^1J_{\text{CC}}$  [62—66]. Причин неадекватного описания в этом случае может быть несколько.

Свободный член в корреляционных соотношениях (2)—(4) соответствует постоянному суммарному вкладу неконтактных взаимодействий, не зависящих от s-порядка связи [30]. Существенную ошибку при расчете  $^1J_{\text{CC}}$  с использованием этих уравнений может вносить поэтому непостоянство неконтактных взаимодействий, что в первую очередь относится к спин-орбитальному вкладу.

С другой стороны, существенное изменение  $^1J_{\text{CC}}$  может вызвать влияние заместителей, недоучитываемое или, наоборот, переоцениваемое в формализме расчетов s-характеров гибридных орбиталей или элементов матрицы плотности валентных s-электронов (различные электронные и стерические эффекты, влияние неподеленных электронных пар гетероатомов и т. д.). Например, диапазон изменения  $^1J_{\text{CC}}$  тройной связи, обусловленный влиянием заместителей, составляет около 170 Гц (см. рис. 1).

Корреляции  $^1J_{\text{CC}}$  с различными характеристиками s-порядка связи основаны на достаточно грубом приближении «средней энергии возбуждения», которое использовано для исключения суммирования по триплетным состояниям в теории возмущения второго порядка [33]. Использование различных квантово-химических методов приводит к заметному разбросу значений s-порядка связи, что также сказывается на общем качестве корреляций типа (2)—(4). Например, сумма s-характеров четырех эквивалентных гибридных орбиталей центрального атома углерода неопентана, рассчитанных при использовании наиболее точного уравнения (3), составляет 136%, т. е. на 36% превышает максимальное допустимое значение [67].

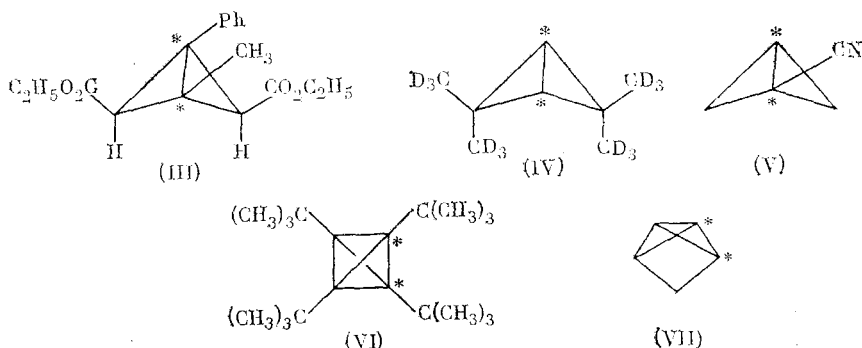
<sup>3</sup> Кривдин Л. Б., Зинченко С. В., Щербаков В. В. и др. // Журн. орган. химии. 1987. В печати.

Особый случай представляют стерически напряженные моно-, ди- и полициклоалканы — соединения с «необычной» гибридизацией. Например, связь между мостиковыми атомами углерода бициклобутана оценивается как  $sp^{2.4}-sp^{2.4}$  (что соответствует 4%-ному  $s$ -характеру гибридных орбиталей, образующих мостиковую связь) [68]. Поэтому понятен интерес к КССВ  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  в этих соединениях [44—50, 68—79].

Исходя из простейшей модели строения циклопропанового кольца, каждый атом углерода образует две экзоциклические гибридные орбитали с 33%-ным  $s$ -характером  $sp^2$ -типа и две эндоциклические орбитали с 17%-ным  $s$ -характером, что приблизительно соответствует  $sp^3$ -гибридизации. Использование классического уравнения Фрея-Бернштейна (2) приводит к значению прямой КССВ  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  между двумя кольцевыми ядрами углерода циклопропанового кольца  $^1J_{\text{CC}} \approx 16$  Гц [70], что близко экспериментально наблюдаемому значению 12,4 Гц [47].

В случае бициклобутана даже уравнение Фрея-Бернштейна предсказывает отрицательное значение  $^1J_{\text{CC}} \approx -3$  Гц между мостиковыми атомами углерода, в то время как в соответствии с более точным уравнением (5), значение в данном случае должно составлять около  $-10$  Гц [44]. Такой же результат следует, как было отмечено выше, и из расчета трех теоретических вкладов в рассматриваемую константу [44, 75].

Теоретическое предсказание отрицательного знака прямой КССВ  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  между мостиковыми атомами углерода в системах бициклобутанового типа нашло экспериментальное подтверждение в работах Померанца и Финкельмейера, которые провели уникальные эксперименты по измерению знаков КССВ  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  соответственно в 1-метил-3- $^{13}\text{C}$ -фенилбицикло[1.1.0]бутан-1,3-эзо,эндо-2,4-дикарбоксилате (III) ( $^1J_{\text{CC}} = -5,4 \pm 0,5$  Гц [49]) и 2,2,4,4-тетра-(тридейтерометил)-бицикло[1.1.0]1,3- $^{13}\text{C}_2$ -бутане (IV) ( $^1J_{\text{CC}} = -17,49 \pm 0,2$  Гц [50]). В свете этих данных соответствующие КССВ  $^1J_{\text{CC}}$  в 1-цианобициклобутане (V) ( $^1J_{\text{CC}} = 16,0$  Гц [71, 72]), тетра-трет-бутилтетраэдрене (VI) ( $^1J_{\text{CC}} = 9,2$  Гц [48]) и трицикло[2.1.0.0 $^{2,3}$ ]пентане (VII) ( $^1J_{\text{CC}} = 19,0$  Гц [76]) также следует считать отрицательными.



Как уже отмечалось, гибридизационная модель  $^1J_{\text{CC}}$  имеет ряд ограничений. В стерически напряженных системах особое значение приобретает ограничение, связанное с неучтенным вкладом геминального (для трехчленных циклов) и вицинального (для четырехчленных циклов) взаимодействий  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ , которые реализуются по независимым путям и приводят к аддитивному вкладу в прямую константу [30, 47, 78]. Например, по данным Стокера [47], в циклопропане геминальное взаимодействие приводит к вкладу  $^2J'_{\text{CC}} = -20,08$  Гц, а прямое — к вкладу  $^1J'_{\text{CC}} = 33,45$  Гц, что соответствует результирующей константе  $^1J_{\text{CC}} = ^1J'_{\text{CC}} + ^2J'_{\text{CC}} = 12,47$  Гц, точно совпадающей с экспериментальным значением  $^1J_{\text{CC}} = 12,4$  Гц [47]. В данной интерпретации циклопропан является молекулой с «обычной»  $sp^3$ -гибридизацией.

Таким образом, описание изменения  $^1J_{\text{CC}}$  в рамках простой модели гибридизации следует проводить с большой осторожностью при учете

более второстепенных факторов, таких, как электронные и стерические эффекты заместителей, соотношение вкладов неконтактных взаимодействий в сравниваемой серии соединений и некоторые другие.

## 2. Эффекты замещения

Вторым по значимости фактором, определяющим изменение  $^1J_{CC}$  является электронное влияние заместителей, реализуемое по системе электронов связей (стерические эффекты заместителей будут рассмотрены отдельно). Наиболее обстоятельно в этом плане изучены производные ацетилена [39, 80—82], этилена [57, 83—90], этана [56, 91, 92], бензола [31, 37, 93—103], пиридина [104], адамантана и диамантана [106—108], а также, в меньшей степени, производные других соединений [34, 47, 62, 63, 70, 77, 109—122]. В настоящем разделе проведено обобщенное рассмотрение эффектов замещения без представления обширного фактического материала; частично эти данные отражены в компиляциях [5, 6].

### а) Общие закономерности

В ряде работ, посвященных изучению влияния заместителей на прямые КССВ  $^{13}C-^{13}C$ , отмечается линейное возрастание  $^1J_{CC}$  с увеличением электроотрицательности первого атома заместителя ( $E_X$ ) [37, 39, 88], либо иных характеристик, отражающих его индукционные свойства и действующих по системе  $\sigma$ -связей молекулы [81, 94, 95, 123]. Например, в случае монозамещенных этилена и ацетилена эти зависимости имеют соответственно следующий вид [39, 88]:

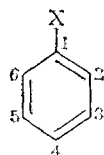
$$^1J_{CC} = 14,4E_X + 33,1 \quad (5)$$

$$^1J_{CC} = 43,4E_X + 17,3 \quad (6)$$

По результатам метода конечных возмущений в приближении ЧПДП, электроотрицательные заместители X в фрагменте C—C—X уменьшают s-характер углеродной гибридной орбитали, включенной в образование  $\sigma$ -связи C—X, что, в свою очередь, приводит к увеличению s-характера второй гибридной орбитали этого же атома углерода, образующей связь C—C [92]. Это приводит к увеличению вклада Ферми-контактного взаимодействия двух рассматриваемых ядер углерода и соответственно к возрастанию константы  $^1J_{CC}$ , что является, по-видимому, общим принципом для любой системы. Эти представления подтверждаются результатами расчета ~70 значений  $^1J_{CC}$  более чем в 40 производных этана, этилена, ацетилена и бензола методом самосогласованной теории конечных возмущений в приближении ЧПДП [32]. По данным последней работы, влияние заместителей на  $^1J_{CC}$  соседней углерод-углеродной связи реализуется в основном за счет изменения в Ферми-контактном вкладе КССВ  $^{13}C-^{13}C$ .

Единственным известным исключением являются производные циклопропана, в которых электроотрицательные заместители  $CO_2H$ ,  $CN$  и  $COR$  ( $R=H, Alk$ ) приводят к уменьшению  $^1J_{CC}$  по сравнению с незамещенным циклопропаном; это, возможно, объясняется взаимодействием p-орбиталей  $\alpha$ -углеродного атома заместителя с «орбиталями Уолша» циклопропанового кольца, приводящего к понижению s-характера эндоциклической гибридной орбитали углерода, образующей углерод-углеродную связь цикла [47]. Следует также учитывать, что в данном случае большой вклад в константу  $^{13}C-^{13}C$  дает спин-орбитальное взаимодействие [44—48], чувствительное к перераспределению  $\pi$ -электронной плотности [51].

Влияние заместителей на значения  $^1J_{CC}$  быстро убывает с увеличением числа промежуточных связей, отделяющих взаимодействующие атомы от места замещения. Например, диапазоны изменения  $^1J_{CC}$  в ряду монозамещенных бензола (VIII) составляют соответственно  $\Delta^1J_{CC} = 21,3$  Гц;  $\Delta^1J_{2,3} = 4,7$  Гц;  $\Delta^1J_{3,4} = 1,9$  Гц [37].



(VII)

Аналогичная зависимость характерна и для производных адамантана [107], диамантана [108] и пиридина [104]. Характер зависимости  $^1J_{CC}$  ядер  $^{13}C$  в  $\beta$ ,  $\gamma$ -положении к месту замещения от электроотрицательности заместителя может быть противоположным для различных соединений [37, 104, 107, 108]. Можно считать, что  $^1J_{CC}$  еще более отдаленных связей практически не чувствительны к влиянию заместителей, передающемуся по системе  $\sigma$ -электронов связей.

В некоторых случаях отмечена зависимость  $^1J_{CC}$  от  $\pi$ -электронных свойств заместителей [31, 38, 47, 93, 96, 99, 100, 101], однако в большинстве случаев эти эффекты, по-видимому, связаны с  $\pi$ -индуцированным перераспределением  $s$ -электронной плотности, т. е., в конечном итоге, изменением  $s$ -порядка связей.

Крайне интересным для практического применения  $^1J_{CC}$  в структурных исследованиях представляется вопрос аддитивности эффектов замещения, который к настоящему времени практически не изучен. В работе [124] отмечается аддитивность эффектов замещения на  $^1J_{CC}$  в бензольном кольце ароматических эфиров и сульфидов за исключением случаев специфического взаимодействия близко расположенных заместителей.

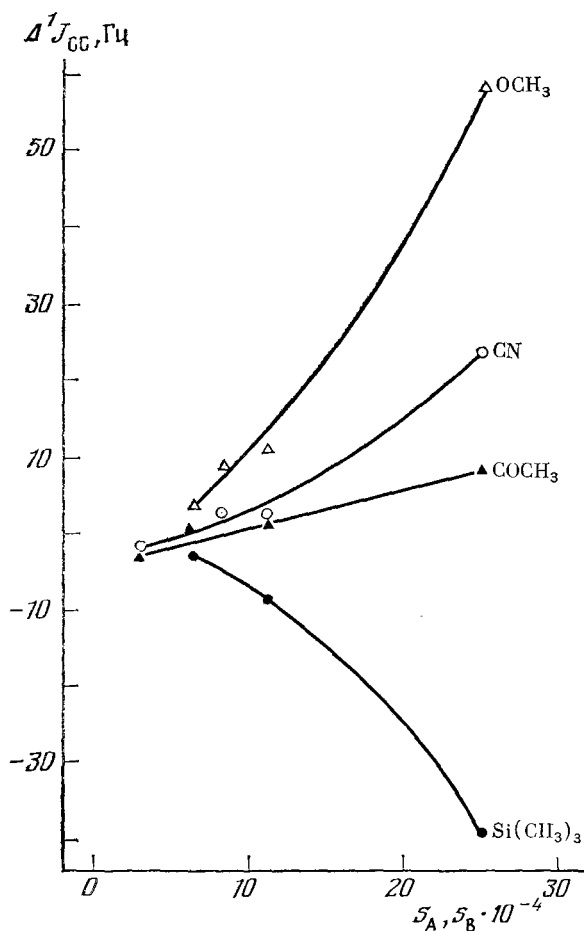

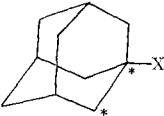
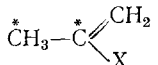
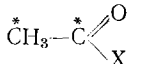

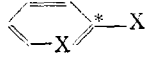


Рис. 2. График зависимости инкрементов  $\Delta^1J_{CC}$  некоторых заместителей от произведения  $s$ -характеров взаимодействующих атомов

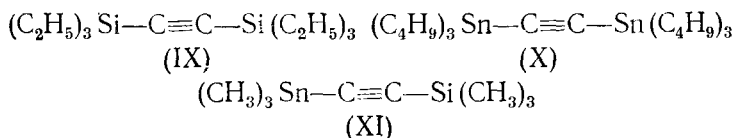
Таблица 2

Инкременты замещения  $^1J_{CC}$  (Гц) для наиболее распространенных заместителей<sup>a</sup>

Формальный тип гибридизации	Система	Заместитель X										Ссылки
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{COCH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	CN	$\text{NH}_2$	Cl	Br	I	$\text{OCH}_3$	
$sp^5-sp^5$		—	+0,9	-2,26	-2,6 <sup>B</sup>	-1,5	—	+1,5	+0,9	+0,5	—	[47]
$sp^3-sp^3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{X}$	-2,8 <sup>Г</sup>	-1,6	+0,9	+0,2 <sup>B</sup>	-1,6	+1,2	+1,5	+1,4	+1,2	+4,2	[56,92]
$sp^3-sp^3$		—	+0,3	-0,1	-0,3 <sup>B</sup>	-0,1	+2,2	+1,7	+1,1	+0,7	+3,3 <sup>Л</sup>	[107]
$sp^3-sp^2$	$\text{CH}_3-\text{C}^*=\text{CH}_2$ 	—	-0,1	—	+2,7	+3,0	—	+6,6	—	—	+9,9 <sup>е</sup>	[57]
$sp^3-sp^2$	$\text{CH}_3-\text{C}^*=\text{O}$ 	—	+0,7	—	—	—	+12,8 <sup>Ж</sup>	+16,7	+14,7	+7,1	+19,4 <sup>е</sup>	[62]
$sp^2-sp^2$	$\text{H}_2\text{C}^*=\text{CH}-\text{X}$	-8,2 <sup>З</sup>	+2,4	—	+0,7	+3,0	+8,4 <sup>И</sup>	+9,9	+8,7	—	+11,0	[5,88]
$sp^3-sp^2$		-6,5 <sup>К</sup>	+1,1	+1,8	+2,3	+4,1	+5,1	+9,2	+7,7	+5,0	+11,1	[37,96]
$sp^2-sp^2$		—	+1,9	—	+5,3	+7,3	—	+13,1	+10,6	—	+16,4	[104]
$sp-sp$	$\text{HC}^*\equiv\text{C}^*-\text{X}$	-39,0	+0,4 <sup>Л</sup>	+8,4 <sup>М</sup>	+7,3 <sup>В</sup>	+24,1 <sup>И</sup>	+7,5 <sup>О</sup>	+23,7 <sup>И</sup>	+21,3 <sup>И</sup>	—	+58,4 <sup>И</sup>	[39,81]

<sup>a</sup>  $\Delta^1J_{CC} = J_{CC}(\text{X}) - J_{CC}(\text{H})$ ; <sup>б</sup> для заместителя  $\text{CO}-\langle$ ; <sup>в</sup> для заместителя  $\text{CO}_2\text{H}$ ; <sup>г</sup> для заместителя  $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; <sup>д</sup> для заместителя  $\text{OH}$ ; <sup>е</sup> для заместителя  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ; <sup>ж</sup> для заместителя  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;<sup>з</sup> для заместителя  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ; <sup>и</sup> оценено по аддитивной схеме для заместителя  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; <sup>к</sup> для заместителя  $\text{SiH}_3$ ; <sup>л</sup> для заместителя  $\text{C}_4\text{H}_9$ ; <sup>м</sup> для заместителя  $\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ ; <sup>н</sup> оценено по аддитивной схеме; <sup>о</sup> оценено по аддитивной схеме для заместителя  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; <sup>п</sup> оценено по аддитивной схеме для заместителя  $4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ .

Установлена также аддитивность влияния Rh-группы на  $^1J_{\text{CC}}$  двойной связи [38]. Ярko выраженная неаддитивность отмечена для КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  циклопропанового кольца [47] и тройной связи [80, 125]. Например, экспериментальные значения  $^1J_{\text{CC}}$  в соединениях (IX), (X) и (XI) превышают значения этой константы, рассчитанные по аддитивной схеме, соответственно на 10,2, 12,0 и 32,0 Гц [125].



### б) Сравнительный анализ эффектов замещения

В табл. 2 сведены значения инкрементов  $\Delta^1J_{\text{CC}}$  для наиболее распространенных заместителей в некоторых модельных системах, соответствующих разной гибридизации взаимодействующих атомов. Значения  $\Delta^1J_{\text{CC}}$  резко увеличиваются с возрастанием  $s$ -порядка соответствующих углерод-углеродных связей, что также демонстрируют представленные на рис. 2 зависимости  $\Delta^1J_{\text{CC}}$  для заместителей  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CN}$  и  $\text{OSiCH}_3$  от произведения  $s$ -характеров взаимодействующих атомов. Наиболее заметно это при сравнении значений  $^1J_{\text{CC}}$  для наиболее «сильнодействующих» заместителей  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{OSiCH}_3$ , которые составляют в производных ацетилена, отвечающих гибридизации  $sp$ - $sp$ , соответственно около  $-40$  и  $+60$  Гц.

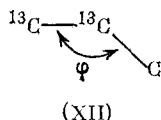
## 3. Стерические эффекты

Прямые КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  стереоспецифичны к пространственному расположению отдельных структурных фрагментов молекулы, что позволяет использовать эти параметры для решения разнообразных стереохимических задач. Ниже кратко рассмотрены основные типы стерических эффектов заместителей, отражающиеся в значениях  $^1J_{\text{CC}}$ .

### а) Эффекты, связанные с изменением валентных углов

Стерические взаимодействия заместителей способны вызывать изменения в геометрии молекул, приводящие к изменениям в гибридизации отдельных орбиталей (которая, в первую очередь, определяется величинами углов между связями) и, следовательно, к изменениям  $s$ -порядков связей и соответствующих КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ . Первое экспериментальное проявление подобных эффектов было обнаружено при изучении  $^1J_{\text{CC}}$  в производных этана [92]. Неожиданное, на первый взгляд, увеличение  $^1J_{\text{CC}}$  при последовательном увеличении числа метильных групп у одного из взаимодействующих атомов углерода становится понятным, если учесть, что это приводит к постепенному увеличению угла между связями в фрагменте  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ — $\text{CH}_3$  по сравнению с тетраэдрическим (до  $5^\circ$  [92]) и, следовательно, к возрастанию  $s$ -характера его гибридных орбиталей и соответственно Ферми-контактного вклада в константу  $^1J_{\text{CC}}$ .

Количественное описание этой закономерности было предложено Померанцем и соавт. [126], которые установили, что  $^1J_{\text{CC}}$  в фрагменте (XII) серии модельных углеводородов с известной геометрией проявляет квадратичную зависимость от угла между связями:



$$^1J_{\text{CC}} = -0,00566 \varphi^2 + 1,377 \varphi - 49,04. \quad (7)$$

При изменении  $\varphi$  от  $60$  до  $126,5^\circ$  значение  $^1J_{CC}$  увеличивается от  $13,3$  до  $35,14$  Гц [126].

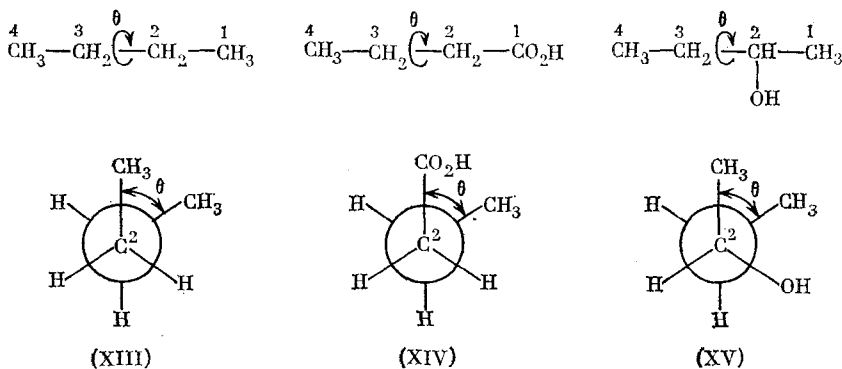
В более поздней работе [78] было показано, что если исключить из рассмотрения циклопропан, в котором наблюдаемое значение  $^1J_{CC}$  является суммой КССВ двух независимых путей передачи спин-спинового взаимодействия, то обсуждаемая зависимость является линейной:

$$^1J_{CC} = 0,166\varphi + 14,91 \quad (8)$$

Экстраполяция уравнения (8) к величине  $\varphi = 60^\circ$  приводит к «истинному» значению прямой углерод-углеродной константы в циклопропане  $^1J_{CC} \approx 25$  Гц [78].

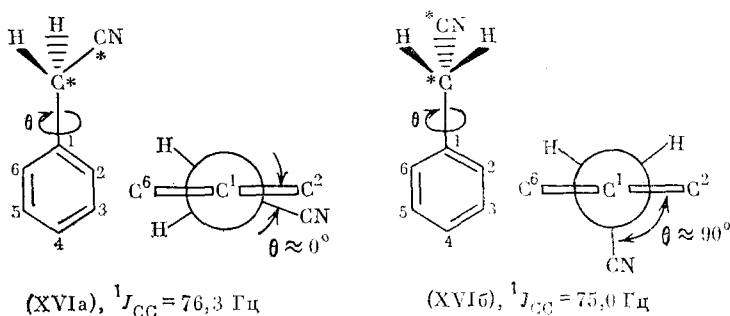
#### 6) Эффекты, связанные с изменением взаимной ориентации связей

Расчет  $^1J_{CC}$  методом конечных возмущений в приближении ЧПДП в бутане (XIII), масляной кислоте (XIV) и 2-бутаноле (XV) выявил ярко выраженную стереоспецифичность  $^1J_{1,2}$  к взаимной ориентации связей  $C(1)-C(2)$  и  $C(3)-C(4)$ , т. е. зависимость  $^1J_{CC}$  от величины диэдрального угла  $\theta$  [33]:

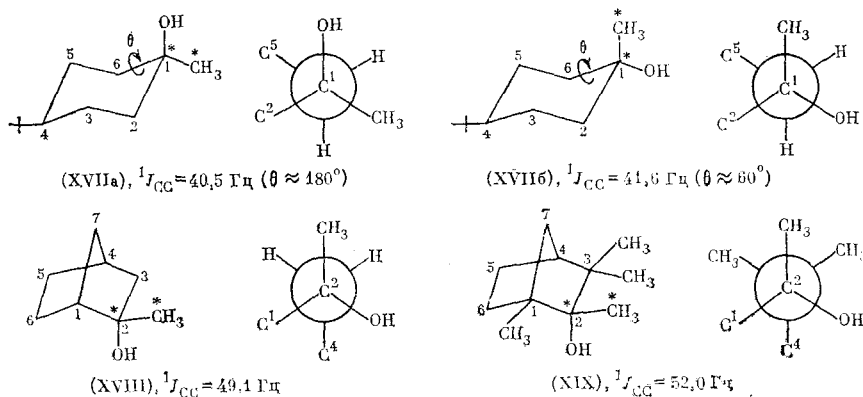


Увеличение  $\theta$  от  $0$  до  $180^\circ$  вызывает уменьшение  $^1J_{CC}$  на  $4,5-6$  Гц.

В работе [127] отмечено различие в теоретических значениях  $^1J_{CC}$  (расчет проводился при учете только Ферми-контактного вклада) плоского и ортогонального конформеров бензилцианида (XVIa, б), которое также объясняется изменением диэдрального угла  $C(2)-C(1)-CH_2-CN(\theta)$ .

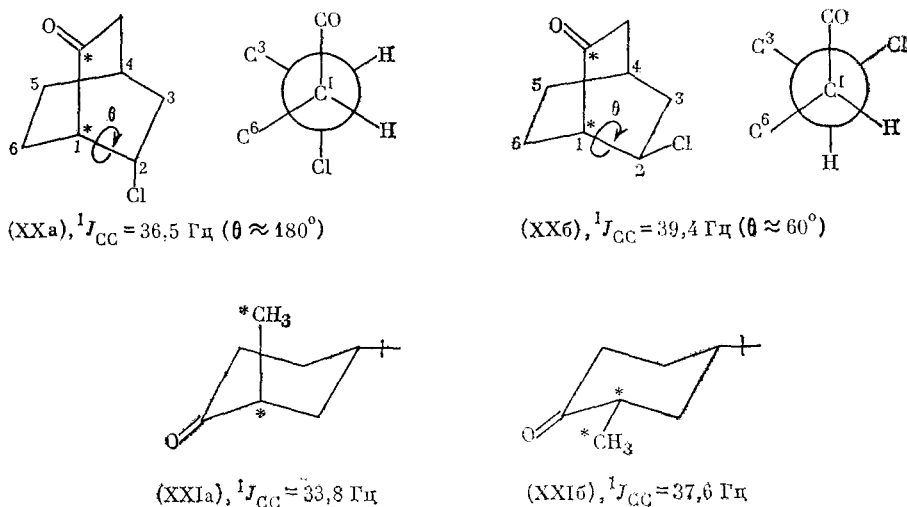


Эту же зависимость отражают экспериментальные значения  $^1J_{CC}$  в *цис*- и *транс*-1-метил-4-*трет*-бутилциклогексанолах (XVIIa, б), *экзо*-2-метил-2-норборноле (XVIII) и *экзо*-2-метил-2-фенхоле (XIX) [33].



Аналогичные эффекты отмечены также в нескольких производных диамантана [108].

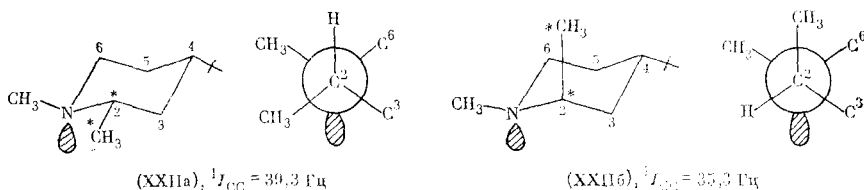
Обсуждаемая закономерность обнаружена также и в фрагменте  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-\text{C}-\text{X}$ , где X — гетероатом, как это имеет место в *экзо*- и *эндо*-хлорных производных бицикло[2.2.2]октанона (XXa, б) [128] и диастереомерных парах 2-метил-4-*трет*-бутилциклогексанона (XXIa, б) [129].



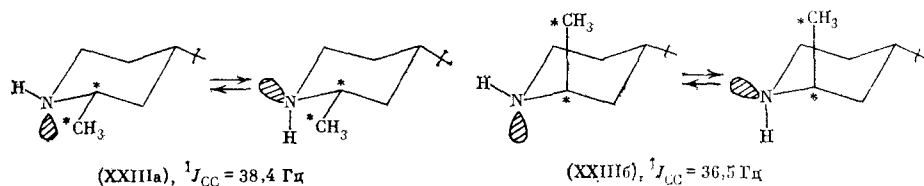
Ярко выраженная стереоспецифичность  $^1J_{CC}$  к ориентации соседних связей позволяет использовать их для решения различных задач конформационного анализа.

#### 4. Эффекты неподеленных электронных пар гетероатомов

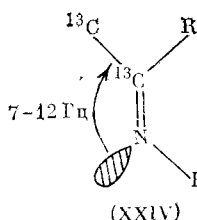
Стереоспецифичность прямых КССВ  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  к ориентации неподеленной электронной пары атома азота впервые была отмечена Барна и Робинсоном для диастереомерных пар производных пиперидина [129]. Значение  $^1J_{CC}$  в *цис*-изомере 2-метил-4-*трет*-бутил-N-метилпиперидина (XXIIa) с *гош*-расположением связи C(2)—CH<sub>3</sub> и неподеленной пары азота на 4 Гц больше соответствующей константы в *транс*-изомере (XXIIб):



Для соответствующих NH-производных различие констант уменьшается до  $\sim 2$  Гц вследствие смещения конформационного равновесия *транс*-изомера (XXIIIб) в сторону формы с *гош*-ориентацией неподеленной пары и рассматриваемой углерод-углеродной связи:

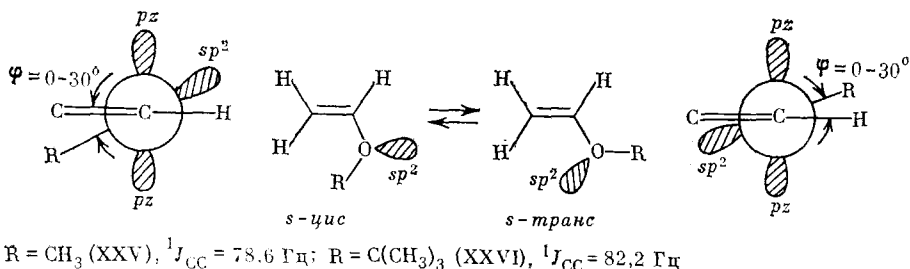


В ряде работ [123, 130—135] отмечается влияние неподеленной пары иминного азота, приводящее к дополнительному вкладу в  $^1J_{CC}$  соседней углерод-углеродной связи фрагмента (XXIV) до 12 Гц, что позволяет проводить однозначную идентификацию конфигурации разнообразных иминов.

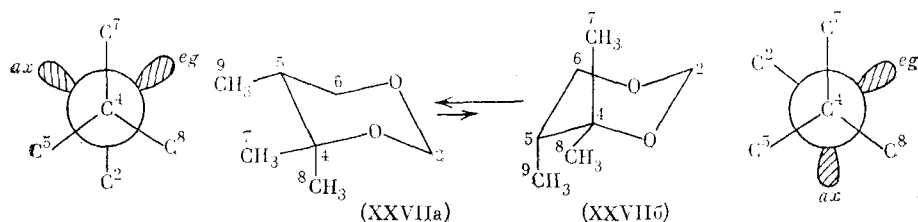


Аналогичное влияние неподеленных электронных пар установлено также и в ряде кислородсодержащих соединений [90, 124, 136, 137].

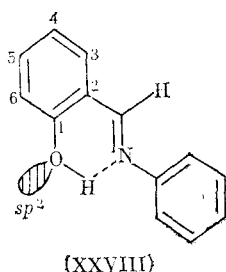
Смещение конформационного равновесия в ряду алкилвиниловых эфиров в сторону *s-транс*-конформера с *цис*-ориентацией  $sp^2$ -гибридизованной неподеленной пары кислорода к двойной связи приводит к дополнительному вкладу в соответствующую константу  $^{13}C-^{13}C$  до  $\sim 4$  Гц [136]:



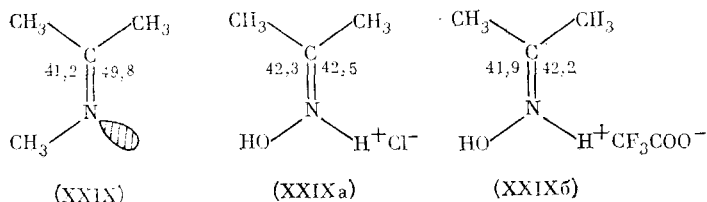
Такой же эффект наблюдается и в случае  $sp^3$ -гибридизованных неподеленных пар атома кислорода 4,4,5-триметил-1,3-диоксана (XXVII) [137]. Равновесие в этом соединении смещено в сторону конформера (XXVIIa). Константа  $^1J_{4,7}$  на  $\sim 3,5$  Гц превышает значение  $^1J_{4,8}$ , что обусловлено дополнительным вкладом в первую аксиальной  $sp^3$ -гибридизованной неподеленной пары соседнего атома кислорода в предпочтительном конформере (XXVIIa), тогда как вклад экваториальной неподеленной пары в сопоставляемые константы одинаков.



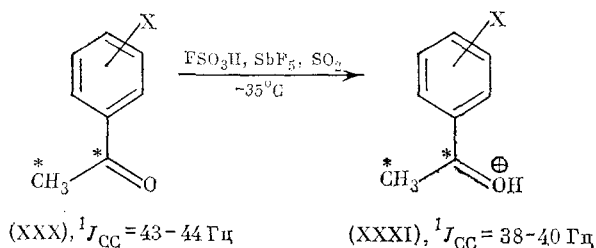
По данным работы [124], вклад гибридной неподеленной пары кислорода гидроксильной группы в соединении (XXVIII), жестко ориентированной в *цис*-положении к связи C(1)—C(6) вследствие образования прочной внутримолекулярной водородной связи, составляет ~7 Гц, что сравнимо с вкладом неподеленной пары иминного азота.



Ввиду практической важности обсуждаемого эффекта в стереохимических исследованиях гетероатомных соединений большой интерес представляет выяснение природы влияния неподеленных пар гетероатомов на КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ . В своей первой работе [129] Барна и Робинсон предположили, что наблюдаемый эффект обусловлен пространственным перекрыванием неподеленной пары гетероатома с разрыхляющими орбиталями соседних связей C—C, что приводит к увеличению  $^1J_{\text{CC}}$  в случае *цис*- и *гош*-ориентации и уменьшению этой константы в случае *транс*-ориентации неподеленной пары и соответствующей связи [129]. Однако результаты по протонированию ацетоксима (XXIX) свидетельствуют в пользу того, что неподеленные пары гетероатомов приводят к дополнительному положительному вкладу в  $^1J_{\text{CC}}$  соседней связи в *цис*-положении и практически не влияют на значения  $^1J_{\text{CC}}$  связи в *транс*-ориентации [138]. Ниже приведены значения  $^1J_{\text{CC}}$  (Гц) в ацетоксиме (XXIX) и его протонированных формах (XXIXa, б) [138], которые однозначно доказывают, что при протонировании неподеленной пары «снимается» именно положительный вклад  $^1J_{\text{CC}}$  соседней связи в *цис*-ориентации.



«Неожиданное» уменьшение  $^1J_{\text{CC}}$  на ~5 Гц при протонировании карбонильного кислорода замещенных ацетофенонов (XXX) с образованием стабильных оксониевых ионов (XXXI)<sup>4</sup> [100] следует, по-видимому, также объяснять снятием дополнительного положительного вклада неподеленной пары карбонильного кислорода в соответствующую константу.



<sup>4</sup> В суперкислых средах при температуре  $-35^\circ\text{C}$ .

До настоящего времени ничего не известно о влиянии неподеленных электронных пар других гетероатомов на прямые КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ . По нашим предварительным данным<sup>5</sup>, можно предполагать, что в случае галогенов, серы и фосфора обсуждаемый эффект незначителен.

### 5. Эффекты среды

Эффекты среды проявляются в изменении трех основных вкладов прямых КССВ, обусловленных влиянием растворителя: магнитного экранирования, наведенного магнитными моментами соседних молекул, дисперсионных эффектов обменного типа и межмолекулярных электростатических взаимодействий [139]. При отсутствии специфических эффектов сольватации теория предсказывает изменение прямых КССВ двух взаимодействующих ядер А и В от диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$  в соответствии с уравнением (9), отражающим, в основном, изменение вклада межмолекулярных электростатических взаимодействий [140]:

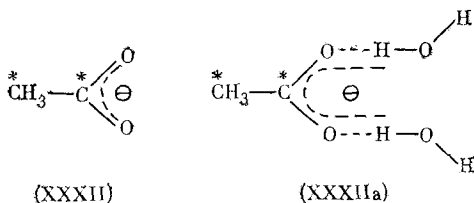
$$^1J_{AB} = a \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \right)^2 + b \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \right) + c \quad (9)$$

Однако изменения экспериментальных значений  $^1J_{CC}$  даже при широком варьировании полярности среды сравнимы с точностью измерения констант [34, 80, 123, 141, 142].

Немногочисленные измерения температурной зависимости  $^1J_{CC}$  свидетельствуют о низкой чувствительности КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  к температуре [39, 123, 142]. Например, для ряда галогенированных этана, ацетонитрила и уксусной кислоты значения  $^1J_{CC}$  увеличиваются всего на 0,1—0,3 Гц при повышении температуры на 100° [142]. Значения  $^1J_{CC}$  практически не зависят от концентрации изучаемых соединений [123].

Слабая чувствительность  $^1J_{CC}$  к сольватационным эффектам позволяет проводить корректное сравнение значений изучаемых констант, измеренных в различных экспериментальных условиях и, что особенно важно, в разных растворителях.

В отдельных случаях специфические ассоциативные процессы, как и наведенные растворителем конформационные изменения молекул, могут вызывать очень большие изменения КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ . Например, рассчитанные значения  $^1J_{CC}$  в анионе уксусной кислоты (XXXII) и его сольватированной форме (XXXIIa) различаются на ~35 Гц [53]:



## IV. СТРУКТУРНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

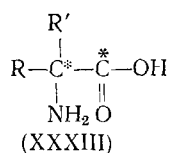
### 1. Изучение природы углерод-углеродных связей и свойств заместителей

Прямые КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  могут быть использованы для оценки гибридизации отдельных атомов, s-порядков связей и s-характеров отдельных орбиталей, а также для уточнения распределения s-электронной плотности на ядрах углерода. Значения  $^1J_{CC}$  отражаются также произведением «эмпирических факторов» [143], включающих элементы относительной s-электронной плотности, порядок связи С—С и синглет-триплетную энергию возбуждения. Для ряда конденсированных аромати-

<sup>5</sup> Кривдин Л. Б., Щербаков В. В., Калабин Г. А. Константы спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  гетероатомных соединений/Под ред. Коптюга В. А. и др. Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1988. В печати.

ческих углеводов отмечена зависимость  $^1J_{CC}$  от  $\pi$ -порядков связей, рассчитанных по методу Хюккеля [38, 105, 116, 120].

С другой стороны, зависимость  $^1J_{CC}$  от  $s$ -электронной плотности и слабая чувствительность к  $\pi$ -электронным эффектам позволяет широко привлекать эти параметры для изучения индукционных свойств заместителей в различных системах [37, 39, 81, 88, 94, 95, 123]. Одним из практических применений подобных зависимостей является метод определения  $pK_a$  карбоксильных групп, основанный на зависимости  $^1J_{CC}$  карбоксильного атома углерода с соседним  $\alpha$ -углеродным атомом в аминокислотах (XXXIII) от степени ионизации карбоксильной группы [144—148].



При переходе от кислой среды к нейтральной  $^1J_{CC}$  в аминокислотах уменьшается на  $\sim 6$  Гц; дальнейшее увеличение pH, сопровождаемое переходом карбоксильной группы из цвиттер-ионного состояния в анионное, приводит к последующему уменьшению значения  $^1J_{CC}$  на  $\sim 1$  Гц [145]. Обсуждаемая закономерность представляет уникальную возможность селективного титрования отдельных амидных групп в меченных изотопом  $^{13}C$  природных и синтетических пептидах и определения степени их ионизации в активных центрах ферментов.

Большой интерес представляет связь  $^1J_{CC}$  с межъядерными расстояниями  $r_{CC}$  (Å). Обобщение известных данных приводит к уравнению (10) для гибридизации взаимодействующих атомов  $sp^3-sp^3$ ,  $sp^3-sp^2$ ,  $sp^2-sp^2$  и уравнению (11) для случаев  $sp^3-sp$ ,  $sp^2-sp$  и  $sp-sp$  [54].

$$^1J_{CC} = -167r_{CC} + 294 \quad (10)$$

$$^1J_{CC} = -571r_{CC} + 855 \quad (11)$$

Соотношения (10), (11) отражают общую тенденцию уменьшения  $^1J_{CC}$  с увеличением расстояния между взаимодействующими атомами и могут быть использованы только для грубых оценок  $r_{CC}$ .

Более точные уравнения были получены для узкого ряда конденсированных ароматических углеводородов — нафталина, антрацена, фенантрена, пирена и бензо[а]пирена [149]:

$$^1J_{CC} = -143r_{CC} + 257 \quad (12)$$

$$^1J_{CC} = -119r_{CC} + 227 \quad (13)$$

Уравнение (12) соответствует случаю взаимодействия метинового и четвертичного ядер  $^{13}C$ , а уравнение (13) — двух метиновых ядер углерода.

Прямые диполь-дипольные КССВ  $^{13}C-^{13}C$  частично ориентированных молекул в нематической фазе содержат большой вклад анизотропии косвенных углерод-углеродных констант, поэтому их использование для определения межъядерных расстояний  $r_{CC}$  ограничено [150].

При изучении релаксации сателлитов  $^{13}C$  в углеродном спектре фенилацетилена установлено, что отношение времен релаксации сравниваемых пар сателлитов в точности соответствует теоретическому отношению диполь-дипольных вкладов релаксации, пропорциональных  $r_{CC}^{-6}$  [151]. Таким образом, времена релаксации  $^{13}C$ -сателлитов также могут быть использованы при оценке длин связей.

В работах [152, 153] обнаружена корреляция  $^1J_{CC}$  с силовыми постоянными связей ( $K_{CC}$ ), экспериментальное измерение которых часто затруднительно. Вид уравнений зависит от гибридизации взаимодействующих атомов:

$$sp^3 - sp^3: K_{CC} = 0,0344^1J_{CC} + 3,25 \quad (14)$$

$$sp^2 - sp^2: K_{CC} = 0,1800^1J_{CC} - 3,25 \quad (15)$$

$$sp - sp: K_{CC} = 0,0295^1J_{CC} + 11,04 \quad (16)$$

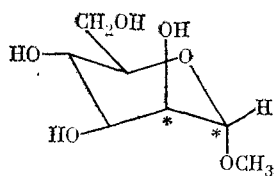
Использование этих уравнений позволило уточнить силовые постоянные связей для ряда соединений, включая окись этилена, пропен, бутadiен и диацетилен [152].

Прямые КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  позволили существенно расширить представления о природе координированных углерод-углеродных связей в комплексах переходных и непереходных металлов [154—157]. Установлено, в частности, что в ряду аллильных комплексов имеет место сильное «обратное донирование» с высшей занятой молекулярной орбитали лиганда на вакантные орбитали металлов, проявляющееся в резком уменьшении значений  $^1J_{CC}$  связей лиганда [156].

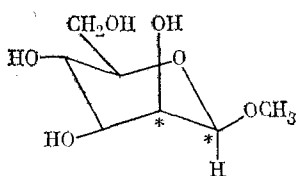
## 2. Стереохимические исследования

Ярко выраженная стереоспецифичность прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  определяет большие перспективы использования этих параметров в стереохимии и конформационном анализе. С помощью КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  решен ряд вопросов, связанных с пространственной ориентацией неподеленных электронных пар гетероатомов: разработан новый универсальный метод установления конфигурации соединений иминного азота [123]; проведен конформационный анализ широкого ряда непредельных и ароматических эфиров и сульфидов [90]; предложен новый метод идентификации изомеров азолов [158]; проведено изучение пространственного строения пиразолинов — продуктов неполного восстановления пиразолов [159].

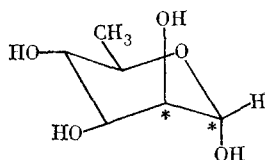
Прямые КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  нашли широкое применение в стереохимии биологически важных углеводов [160, 161]. В качестве примера ниже приведены значения  $^1J_{CC}$  в метил- $\alpha$  и метил- $\beta$ -D-маннопиранозидах (XXXIVa, б) и  $\alpha$ -L- и  $\beta$ -L-рамнозах (XXXVa, б), в которых сравниваемые константы стереоспецифичны к ориентации аномерного заместителя ( $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ) при C(1) и могут быть использованы, таким образом, для определения пространственного строения родственных гликозидов и свободных сахаров [161].



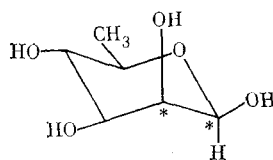
(XXXIVa),  $^1J_{CC} = 47,4$  Гц



(XXXIVб),  $^1J_{CC} = 43,6$  Гц

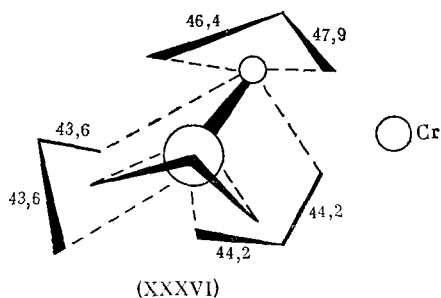


(XXXVa),  $^1J_{CC} = 46,5$  Гц



(XXXVб),  $^1J_{CC} = 42,5$  Гц

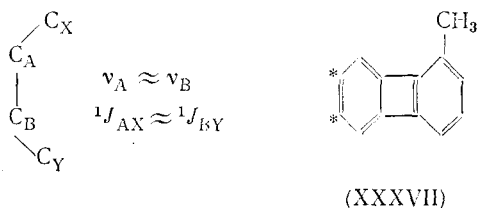
В работах Бенна и соавт. [155, 156] константы  $^1J_{CC}$  использованы для изучения стереохимии аллильных комплексов металлов. Например, измерение  $^1J_{CC}$  (Гц) в биядерном комплексе хрома (XXXVI) позволяет однозначно определить мостиковые  $\eta^3$ -аллильные группы, в которых значения  $^1J_{CC}$  существенно меньше:



Таким образом, применение прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  для решения разнообразных стереохимических задач привело к созданию нового перспективного метода установления конформационного и конфигурационного строения молекул.

### 3. Прослеживание углеродного скелета сложных молекул

При использовании прямых КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  разработан универсальный метод отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , получивший название «Прослеживание углеродного скелета» («Tracing out the carbon sckeleton» [162]). В двумерном варианте INADEQUATE прослеживание углеродного скелета молекулы осуществляется путем наблюдения двухквантовых частот в размерности  $\mathcal{F}_1$ , которым в размерности  $\mathcal{F}_2$  соответствует обычный углеродный спектр с  $^{13}\text{C}$ -спутниками; непосредственно связанные ядра  $^{13}\text{C}$  при этом легко идентифицируются по одинаковым двухквантовым частотам [162]. Использование этой методики особенно эффективно, когда химические сдвиги взаимодействующих ядер практически совпадают, а константы их взаимодействия с соседними ядрами углерода настолько близки, что не могут быть различены с точностью экспериментального измерения, как это имеет место, например, в 1-метилбифениле (XXXVII) [163]:



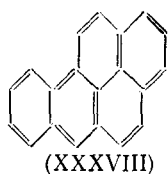
Несмотря на отмеченные преимущества, при использовании двумерного варианта INADEQUATE приходится сталкиваться с двумя трудностями: крайне острой проблемой чувствительности, часто непреодолимой даже на самых совершенных спектрометрах ЯМР (для записи одного двумерного спектра INADEQUATE необходимо получить по крайней мере  $\sim 1000$   $^{13}\text{C}$ -спутникных углеродных спектров) и, с другой стороны, — низким цифровым разрешением в преобразованных спектрах, не позволяющим измерять значения  $^1J_{\text{CC}}$  с необходимой точностью.

Отмеченных недостатков лишен альтернативный метод одномерного варианта INADEQUATE. В этой методике прослеживание углеродного скелета достигается установлением углерод-углеродных связей путем последовательного сопоставления значений  $^1J_{\text{CC}}$ , измеренных для каждого сигнала в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Программы COSMIC [164] и CABSА [165] обеспечивают полную автоматизацию этого эксперимента.

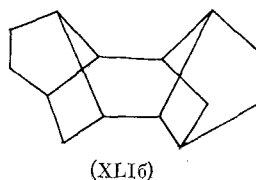
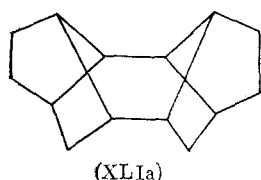
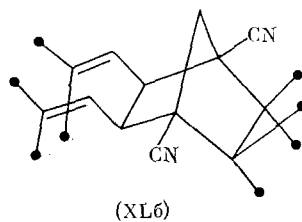
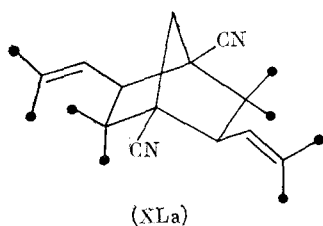
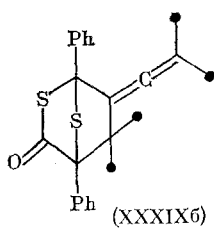
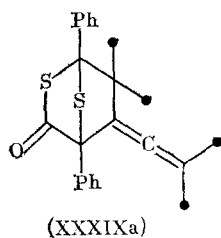
В случае высокой спектральной плотности сигналов использование импульсной последовательности DOUBTFUL [166] позволяет проводить однозначное отнесение четвертичных сигналов в режиме INADEQUATE с их предварительным фильтрованием.

Обсуждаемый метод широко используется для отнесения сигналов  $^{13}\text{C}$  в сложных органических соединениях, содержащих до 40 углерод-

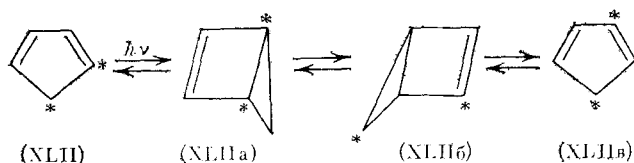
ных атомов. В ряде случаев проведено переотнесение сигналов [149, 167—177]. Например, в молекуле бензо[а]пирена (XXXVIII) в результате использования этого метода было переотнесено 11 из 20 сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  [149].



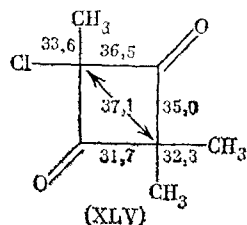
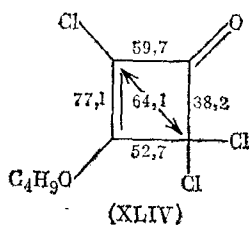
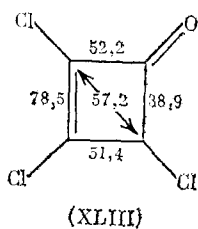
С привлечением этого метода проведена идентификация очень близких по строению изомеров (XXXIXa, б) [178], (XLa, б) [179], (XLIa, б) [180], не различимых по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ .



Метод прослеживания углеродного скелета уже нашел применение для установления механизмов реакций и идентификации промежуточных соединений [76, 181, 182]. Элегантным примером такого рода исследований является выявление пути фотоизомеризации 1,2- $^{13}\text{C}_2$ -циклопентадиена (XLII) [76]:



В полихлорпроизводных циклобутенона, циклобутандиона (XLIII)—(XLV) и родственных соединениях серьезным препятствием использованию метода являются необычно высокие значения (предположительно положительные) геминальных констант  $^2J_{\text{CC}}$ , которые могут достигать и даже превышать значения  $^1J_{\text{CC}}$  [183]:



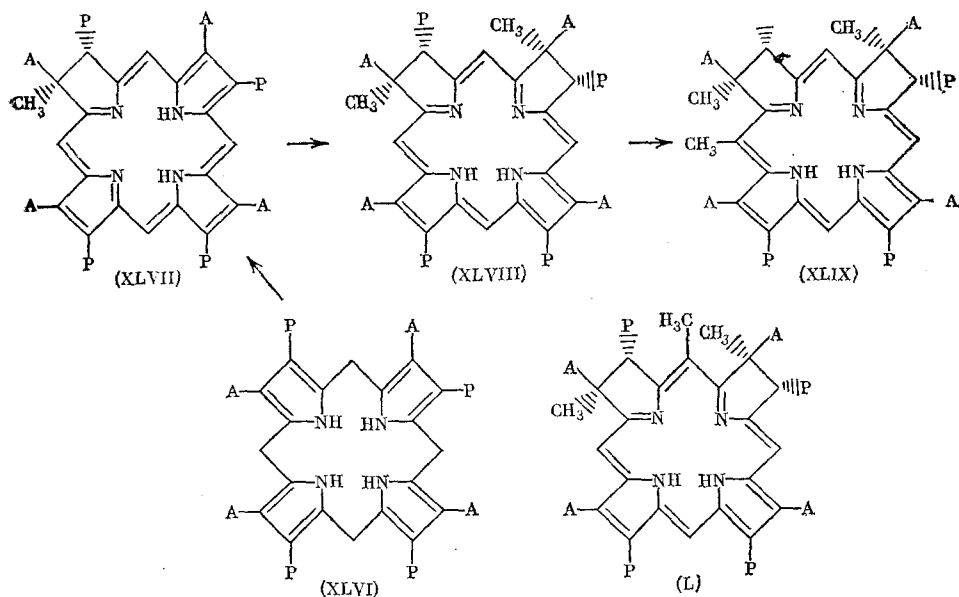
Двумерный вариант обсуждаемого метода может быть использован для отнесения повторяющихся структурных фрагментов в полимерах без измерения значений  $^1J_{\text{CC}}$ . В работе [184] однозначно отнесены подобным образом основные структурные единицы (гуацил, сиригил и пинорезинол) природного полимера лигнина.

Таким образом, метод прослеживания углеродного скелета является одной из наиболее многообещающих и быстро развивающихся областей использования прямых КССВ  $^{13}\text{C}$  —  $^{13}\text{C}$  в структурных исследованиях.

#### 4. Установление путей биосинтеза

Прямые КССВ  $^{13}\text{C}$  —  $^{13}\text{C}$  широко привлекаются для установления путей биосинтеза сложных природных соединений [9, 185, 186]. Селективное введение изотопа  $^{13}\text{C}$  в молекулу предшественника не только позволяет проследить методом ЯМР судьбу индивидуального атома при его продвижении через последовательность биохимических реакций *in vivo*, но также и провести однозначное определение места включения  $^{13}\text{C}$  и установить по методу прослеживания углеродного скелета строение образующихся соединений.

Например, использование прямых КССВ  $^{13}\text{C}$  —  $^{13}\text{C}$  позволяет установить цепь последовательных превращений в процессе биосинтеза витамина  $\text{B}_{12}$  промежуточных предшественников — производных сирогидрохлорина (XLVIII) — изурогена-III (XLVI) [187, 188]. Соединению (XLIX) ранее ошибочно приписывалась структура (L).



Большинство работ по использованию  $^1J_{\text{CC}}$  для установления путей биосинтеза основано на изучении микробных метаболитов, обогащаемых  $[1,2-^{13}\text{C}_2]$ -ацетатом в процессе биосинтеза. Наиболее ранний пример таких исследований относится к 1973 г.: включение  $[1,2-^{13}\text{C}_2]$ -ацетата в дигидролатумцидин [189]. Принципы, заложенные в этой работе, широ-

ко используются в настоящее время. В последние годы в связи с развитием методов синтеза соединений, обогащенных изотопом  $^{13}\text{C}$ , все чаще применяют самые различные  $^{13}\text{C}$ -меченые предшественники, такие, например, как  $[\text{U-}^{13}\text{C}_6]\text{-D-глюкоза}$  [190],  $[3,5\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{-L-тирозин}$  и  $[1,2\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{-глицин}$  [191],  $[4,5\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{-лизин}$  [192],  $[3,4\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{-глютамат}$  [193],  $[1,2\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{-пропионат}$  [194],  $[2,3\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{-сукцинат}$  [195, 196],  $[5,6\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{-никотиновая кислота}$  [197, 198] и некоторые другие [199, 200].

К настоящему времени при использовании констант  $^1J_{\text{CC}}$  установлена структура около 300 важнейших продуктов метаболизма животных и растений — поликетидов, смешанных метаболитов, терпенов и стероидов, аминокислот и аминокислотных метаболитов.

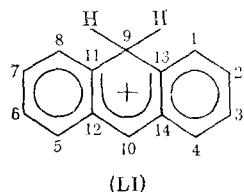
\* \* \*

За время подготовки рукописи к печати появился ряд работ по совершенствованию методических приемов экспериментального измерения КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ , касающихся вопросов увеличения чувствительности базового метода INADEQUATE в одномерном и двумерном вариантах, компенсации нерезонансных эффектов, разработки новых импульсных последовательностей, а также выяснения возможностей измерения прямых диполь-дипольных КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  твердого тела [201—208].

Продолжены работы по изучению стереоспецифичности КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  к ориентации неподеленных электронных пар гетероатомов азота [209, 210] и кислорода [211—213]. Новые экспериментальные данные подтверждают вывод о положительном знаке дополнительного вклада неподеленных пар этих гетероатомов в КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  соседних связей.

При использовании метода прослеживания углеродного скелета установлена структура и проведено полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сесквитерпена  $\alpha$ -лонгипинена [214], продукта циклизации сесквитерпенового углеводорода кариофиллена [215], 1-метокси-эндо-тетрацикло[6.3.0.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,7</sup>]ундец-9-ена — продукта фотохимического циклоприсоединения анизол к циклопентену [216] и сложного конденсированного гетероцикла бензо[в]фенантро[4,3-d]тиофена [217].

Существенно продвинулись работы по изучению КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  в заряженных системах — карбокатионах бисгомтропиллевого типа [218],  $\alpha$ -цианодиарил- и 1,1-диарил-2-бутинилкатионах [219], а также шестичленных гетероароматических катионах: пирилий-, тиапирилий- и селениний-ионах [220]. В последней работе [220] сделан принципиальный вывод о том, что более низкие значения  $^1J_{\text{CC}}$  в положительно заряженных системах по сравнению с нейтральными аналогами объясняются зарядовой поляризацией. Этот вывод подтверждается результатами уникального эксперимента по измерению  $^1J_{\text{CC}}$  (Гц) в антраценониевом катионе (LI) с природным содержанием изотопов [221].



(LI)

$$\begin{aligned} ^1J_{1,2} &= 55.87; & ^1J_{4,14} &= 55.56 \\ ^1J_{1,13} &= 57.78; & ^1J_{9,11} &= 42.15 \\ ^1J_{2,3} &= 52.49; & ^1J_{10,12} &= 53.95 \\ ^1J_{3,4} &= 52.41; & ^1J_{11,12} &= 51.84 \end{aligned}$$

Намечается прогресс в области теоретического изучения КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ . В этом плане особо следует отметить работу Фронзони и Галласо по использованию неэмпирического метода *ab initio* для расчета  $^1J_{\text{CC}}$  в моногетероциклопропанах и циклопропенах [222]. Завершается работа по созданию комплекса квантовохимических программ IPPP RPA INDO (Inner Projections of the Polarization Propagator at the Random Phase Approximation level using the INDO method), позволяющего изучать механизмы передачи отдельных вкладов КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  (Ферми-

контактного, спин-орбитального и диполь-дипольного) через связи, отдельные молекулярные орбитали (включая и разрыхляющие) и неподделенные электронные пары гетероатомов [223].

Завершена работа по обобщению обширных экспериментальных данных и готовится к печати обзор по КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  тройной связи в ряду элементоорганических и гетероатомных производных ацетилена [224]. В работах [225—232] прямые КССВ  $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  использованы для решения конкретных структурных задач химии насыщенных и карбоциклических, непредельных и ароматических, а также гетероциклических соединений различного строения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lynden-Bell R. M., Sheppard N. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 269A. P. 385.
2. Graham D. M., Holloway C. E. // Can. J. Chem. 1963. V. 41. P. 2114.
3. Frei K., Bernstein H. J. // Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 1216.
4. Stothers J. B. // Carbon-13 NMR Spectroscopy. N. Y.: Acad. Press, 1972.
5. Wray V. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy/Ed. by Emsley J. W. et al. Oxford — N. Y. — Paris — Frankfurt: Pergamon Press. 1979. V. 2. P. 177.
6. Wray V., Hansen P. E. // Annual Reports on NMR Spectroscopy/Ed. by Webb G. A. L. — N. Y. — Paris — Toronto: Acad. Press, 1981. V. 11A. P. 99.
7. Hansen P. E. // Ibid. 1981. P. 65.
8. Hansen P. E. // Org. Magn. Reson. 1978. V. 11. P. 215.
9. Marshall J. L. // Carbon — Carbon and Carbon — Proton NMR Couplings: Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis/Ed. by Marchand A. P. Deerfield Beach: Verlag Chemie Int. 1983.
10. Hansen P. E., Wray V. // Org. Magn. Reson. 1981. V. 15. P. 102.
11. Bax A., Freeman R., Kempell S. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4849.
12. Bax A., Freeman R. // J. Magn. Reson. 1980. V. 41. P. 507.
13. Bax A., Freeman R., Kempell S. P. // Ibid. 1980. V. 41. P. 349.
14. Bax A., Freeman R., Frenkiel T. A. // Ibid. 1981. V. 43. P. 478.
15. Mareci T. H., Freeman R. // Ibid. 1982. V. 48. P. 158.
16. Sorensen O. W., Bildsoe H., Jakobsen H. J. // Ibid. 1981. V. 45. P. 325.
17. Sorensen O. W., Ernst R. R. // Ibid. 1983. V. 54. P. 123.
18. Benn R. // Ibid. 1983. V. 55. P. 460.
19. Sorensen O. W., Schuck R. // Ibid. 1982. V. 46. P. 180.
20. Bax A., Mareci T. H. // Ibid. 1983. V. 55. P. 360.
21. Sorensen O. W., Sorensen U. B., Jakobsen H. J. // Ibid. 1984. V. 59. P. 322.
22. Sorensen U. B., Jakobsen H. J., Sorensen O. W. // Ibid. 1985. V. 61. P. 382.
23. Kessler H., Bermel W., Griesinger C. // Ibid. 1985. V. 62. P. 573.
24. Piveteau D., Delsuc M. A., Guittet E., Lallemand J. Y. // Org. Magn. Reson. 1985. V. 23. P. 127.
25. Kowalewski J. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy/Ed. by Emsley J. W. et al. Oxford — N. Y. — Paris — Frankfurt: Pergamon Press. 1977. V. 11. P. 1.
26. Kowalewski J. // Annual Reports on NMR Spectroscopy/Ed. by Webb G. A. L. — N. Y. — Paris — Toronto: Acad. Press. 1982. V. 12. P. 81.
27. Pople J. A., Santry D. P. // Mol. Phys. 1964. V. 8. P. 1.
28. Blizzard A. C., Santry D. P. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 950.
29. Blizzard A. C., Santry D. P. // Ibid. 1973. V. 58. P. 4714.
30. Schulman J. M., Newton M. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6295.
31. Lazzeretti P., Taddei F., Zanasi R. // Ibid. 1976. V. 98. P. 7989.
32. Khin T., Webb G. A. // Org. Magn. Reson. 1979. V. 12. P. 103.
33. Barfield M., Barfitt I., Doddrell D. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 2631.
34. Barfield M., Facelli J. C., Della E. W., Rigou P. E. // J. Magn. Reson. 1984. V. 59. P. 282.
35. Facelli J. C., Barfield M. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3407.
36. Stöcker M. // Acta Chem. Scand., 1983. V. 37B. P. 166.
37. Wray V., Ernst L., Lund T., Jakobsen H. J. // J. Magn. Reson. 1980. V. 40. P. 55.
38. Hansen P. E., Poulsen O. K., Berg A. // Org. Magn. Reson. 1979. V. 12. P. 43.
39. Kamienska-Trela K., Biedrzycka Z., Machinek R. et al. // Ibid. 1984. V. 22. P. 317.
40. Kamienska-Trela K. // Ibid. 1980. V. 14. P. 398.
41. Kamienska-Trela K., Knieriem B. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 198. P. 25.
42. London R. E. // Org. Magn. Reson. 1981. V. 17. P. 134.
43. Wrackmeyer B., Biffar W. Z. // Naturforsch. 1979. B. 34B. S. 1270.
44. Newton M. D., Schulman J. M., Manus M. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 17.
45. Lee W. S., Schulman J. M. // Ibid. 1980. V. 102. P. 5184.
46. Stöcker M. // Org. Magn. Reson. 1981. V. 16. P. 319.
47. Stöcker M. // Ibid. 1982. V. 20. P. 175.
48. Loerzer T., Machinek R., Lüttke W. et al. // Angew. Chem. 1983. B. 95. S. 914.
49. Pomerantz M., Fink R., Gray G. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 291.
50. Finkelmeier H., Lüttke W. // Ibid. 1978. V. 100. P. 6261.
51. Engelmann A. R., Scuseria G. E., Contreras R. H. // J. Magn. Reson. 1982. V. 50. P. 21.

52. Fukui H., Tsuji T., Miura K.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3652.
53. Maciel G. E., McIver J. W., Ostlund N. S., Pople J. A.//Ibid. 1970. V. 92. P. 11.
54. Günther H., Herrig W.//Chem. Ber. 1973. B. 106. S. 3932.
55. Maksic Z. B., Eckert-Maksic M., Randic M.//Theor. Chim. Acta. 1971. V. 22. P. 70.
56. Bartuska V. J., Maciel G. E.//J. Magn. Reson. 1971. V. 5. P. 211.
57. Bartuska V. J., Maciel G. E.//Ibid. 1972. V. 7. P. 36.
58. Bertrand R. D., Grant D. M., Allred E. L. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 997.
59. Ihrig A. M., Marshall J. L.//Ibid. 1972. V. 94. P. 1756.
60. Buchanan G. W., Selwyn J. S., Dawson B. A.//Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 3028.
61. Olah G. A., Westerman P. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2229.
62. Gray G. A., Ellis P. D., Traficante D. D., Maciel G. E.//J. Magn. Reson. 1969. V. 1. P. 41.
63. Gray G. A., Maciel G. E., Ellis P. D.//Ibid. 1969. V. 1. P. 407.
64. Della E. W., Pigou P. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 862.
65. Della E. W., Pigou P. E.//Ibid. 1984. V. 106. P. 1085.
66. Cho J. H., Klessinger M., Tecklenborg V., Wilhelm K.//Magn. Reson. Chem. 1985. V. 23. P. 95.
67. Pomerantz M., Liebman J. F.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 2385.
68. Newton M. D., Schulman J. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 767.
69. Weigert F. J., Roberts J. D.//Ibid. 1967. V. 89. P. 5962.
70. Weigert F. J., Roberts J. D.//Ibid. 1972. V. 94. P. 6021.
71. Pomerantz M., Hillenbrand D. F.//Ibid. 1973. V. 95. P. 5809.
72. Pomerantz M., Hillenbrand D. F.//Tetrahedron. 1975. V. 31. P. 217.
73. Pomerantz M., Fink R.//Chem. Commun. 1975. P. 430.
74. Günther H., Herrig W.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5594.
75. Schulman J. M., Venanzi T. J.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 1461.
76. Andrews G. D., Baldwin J. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4851.
77. Stöcker M., Klessinger M.//Org. Magn. Reson. 1979. V. 12. P. 107.
78. Swanson A. G.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 1833.
79. Grutzner J. B., Jantelat M., Dence J. B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 7107.
80. Kamienska-Trela K.//J. Organomet. Chem. 1978. V. 159. P. 15.
81. Калабин Г. А., Кривдин Л. Б., Пройдаков А. Г., Кушнарев Д. Ф.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 476.
82. Kamienska-Trela K.//Bull. Polish. Ac. Sci. 1984. V. 32. P. 143.
83. Günther H., Herrig W.//Chem. Ber. 1973. B. 106. S. 3938.
84. Rapp K. M., Daub J.//Tetrahedron Lett. 1977. P. 227.
85. Rapp K. M., Burgemeister T., Daub J.//Ibid. 1978. P. 2685.
86. Stöcker M., Klessinger M., Wilhelm K.//Org. Magn. Reson. 1981. V. 17. P. 153.
87. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Трофимов Б. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2249.
88. Кривдин Л. Б., Кушнарев Д. Ф., Калабин Г. А., Пройдаков А. Г.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 949.
89. Bolte P., Klessinger M., Wilhelm K.//Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 149.
90. Кривдин Л. Б., Шербаков В. В., Бжезовский В. М., Калабин Г. А.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 972.
91. Litchman W. M., Grant D. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 6775.
92. Summerhays K. D., Maciel G. E.//Ibid. 1972. V. 94. P. 8348.
93. Marshall J. L., Ihrig A. M.//Org. Magn. Reson. 1973. V. 5. P. 235.
94. Reynolds W. F., Taft R. W.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 1055.
95. Marriott S., Reynolds W. F., Taft R. W., Topsom R. D.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 959.
96. Калабин Г. А., Кривдин Л. Б., Трофимов Б. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 113.
97. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 2227.
98. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Мирсков Р. Г., Соловьева С. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2038.
99. Olah G. A., Iyer P. S., Prakash G. K. S., Krishnamurthy V. V.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7073.
100. Krishnamurthy V. V., Prakash G. K. S., Iyer P. S., Olah G. A.//Ibid. 1984. V. 106. P. 7068.
101. Iyer P. S., Krishnamurthy V. V., Olah G. A.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 3059.
102. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Ариповский А. В., Таусон Н. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2463.
103. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 521.
104. Денисов А. Ю., Маматюк В. И., Шкурко О. П.//Химия гетероцикл. соединений. 1985. С. 1383.
105. Marshall J. L., Ihrig A. M., Müller D. E.//J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 43. P. 323.
106. Berger S., Zeller K.-P.//Chem. Commun. 1976. P. 649.
107. Krishnamurthy V. V., Iyer P. S., Olah G. A.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3373.
108. Krishnamurthy V. V., Shih J. G., Olah G. A.//Ibid. 1985. V. 50. P. 1161.
109. Hansen P. E., Poulsen O. K., Berg A.//Org. Magn. Reson. 1975. V. 7. P. 23.
110. Hansen P. E., Poulsen O. K., Berg A.//Ibid. 1975. V. 7. P. 475.
111. Hansen P. E., Poulsen O. K., Berg A.//Ibid. 1976. V. 8. P. 632.
112. Hansen P. E., Berg A.//Ibid. 1979. V. 12. P. 50.

113. Hansen P. E., Albrand J.-P.//Ibid. 1981. V. 17. P. 66.
114. Marshall J. L., Ihrig A. M., Müller D. E.//J. Magn. Reson. 1974. V. 16. P. 439.
115. Jokisaari J.//Org. Magn. Reson. 1978. V. 11. P. 157.
116. Sandor P., Radics L.//Ibid. 1981. V. 16. P. 148.
117. Berger S., Zeller K.-P.//Ibid. 1978. V. 11. P. 303.
118. Zeller K.-P., Berger S. Z.//Naturforsch. 1981. B. 36B. S. 858.
119. Berger S., Zeller K.-P.//Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 1891.
120. Berger S.//Org. Magn. Reson. 1984. V. 22. P. 47.
121. Berger S., Zeller K.-P.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 3725.
122. Stöcker M.//Monatsch. Chem. 1982. B. 113. S. 1415.
123. Кривдин Л. Б., Щербаков В. В., Калабин Г. А.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 342.
124. Кривдин Л. Б., Щербаков В. В., Демьянович В. М., Сигалов М. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 491.
125. Wrackmeyer B.//J. Organomet. Chem. 1979. V. 166. P. 353.
126. Poteraniz M., Bittner S.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 7.
127. Wasylshen R. E., Pettit B. A.//Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 1274.
128. Berger S.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 209.
129. Barna J. C. J., Robinson J. T.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 1459.
130. Kriudin L. B., Kalabin G. A., Nesterenko R. N., Trofimov B. A.//Ibid. 1984. V. 25. P. 4817.
131. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Коростова С. Е. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2832.
132. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Нестеренко Р. Н., Трофимов Б. А.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 2477.
133. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Нестеренко Р. Н., Трофимов Б. А.//Химия гетероцикл. соединений, 1985. С. 709.
134. Кривдин Л. Б., Чувашев Ю. А., Воронков М. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2137.
135. Kalabin G. A., Kriudin L. B., Shcherbakov V. V., Trofimov B. A.//J. Molec. Structure. 1986. V. 143. P. 569.
136. Калабин Г. А., Кривдин Л. Б.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1137.
137. Кривдин Л. Б., Щербаков В. В., Калабин Г. А.//Там же. 1986. Т. 22. С. 217.
138. Щербаков В. В., Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Трофимов Б. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1210.
139. Barfield M., Johnston M. D.//Chem. Rev. 1973. V. 73. P. 53.
140. Ando I., Webb G. A.//Theory of NMR Parameters. L.—N. Y.: Acad. Press. 1983. P. 108.
141. Diehl P., Jokisaari J., Amrein J. et al.//J. Magn. Reson. 1982. V. 48. P. 495.
142. Barna J. C. J., Robinson M. J. T.//Magn. Reson. Chem. 1985. V. 23. P. 192.
143. Egli H., Philipsborn W.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 4265.
144. Sogn J. A., Craig C., Gibbons W. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4694.
145. Tran-Dinh S., Fermandjan S., Sala E. et al.//Ibid. 1974. V. 96. P. 1484.
146. Tran-Dinh S., Fermandjan S., Sala E. et al.//Ibid. 1975. V. 97. P. 1267.
147. Leete E., Kowanko N., Newmark A.//Ibid. 1975. V. 97. P. 6826.
148. London R. E., Walker T. E., Kollman V. H., Matwiyoff N. A.//Ibid. 1978. V. 100. P. 3723.
149. Unkefer C. J., London R. E., Whaley T. W., Daub G. H.//Ibid. 1983. V. 105. P. 733.
150. Diehl P., Bösigler H., Jokisaari J.//Org. Magn. Reson. 1979. V. 12. P. 282.
151. Benn R. J.//Magn. Reson. 1984. V. 59. P. 164.
152. Kamienska-Trela K.//Spectrochim. Acta. 1980. V. 36A. P. 239.
153. Kamienska-Trela K.//J. Mol. Structure. 1982. V. 78. P. 121.
154. Benn R., Rufinska A.//Ibid. 1982. V. 238. P. 27C.
155. Benn R., Rufinska A.//J. Organomet. Chem. 1982. V. 239. P. 19C.
156. Benn R., Rufinska A.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 209.
157. Bachman K., Philipsborn W.//Org. Magn. Reson. 1976. V. 18. P. 648.
158. Кривдин Л. Б., Пройдаков А. Г., Щербаков В. В., Калабин Г. А.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1138.
159. Щербаков В. В., Кривдин Л. Б., Свиридова Л. А., Голубева Г. А.//Химия гетероцикл. соединений. 1985. С. 1432.
160. Walker T. E., London R. E., Whaley T. W. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5807.
161. Neszmelyi A., Lukacs G.//Ibid. 1982. V. 104. P. 5342.
162. Bax A., Freeman R., Frenkiel T. A.//Ibid. 1981. V. 103. P. 2102.
163. Schmitt P., Guenther H.//J. Magn. Reson. 1983. V. 52. P. 497.
164. Richarz R., Amman W., Wirthlin T.//Ibid. 1981. V. 45. P. 270.
165. Lukacs G., Neszmelyi A.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 5053.
166. Johns S. R., Willing R. I.//Magn. Reson. Chem. 1985. V. 23. P. 16.
167. Neszmelyi A., Lukacs G.//Chem. Commun. 1981. P. 999.
168. Lukacs G., Neszmelyi A.//Ibid. 1981. P. 1275.
169. Neszmelyi A., Hull W. E., Lukacs G.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 5071.
170. Marchal J. P., Brondeau J., Canet D.//Org. Magn. Reson. 1982. V. 19. P. 1.
171. Freeman R., Frenkiel T.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5545.
172. Pinto A. C., Prado S. K., Braz F. R. et al.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 5267.
173. Pinto A. C., Garcez W. S., Hull W. E. et al.//Chem. Commun. 1983. V. 8. P. 464.
174. Kimpenhaus W., Aufder H. W.//Lieb. Ann. Chem. 1983. S. 378.

175. Kruk C., Jans A. W. H., Cornelisse J., Lugtenburg J.//Magn. Reson. Chem. 1985. V. 23. P. 710.
176. Abdel-Sayed A. N., Bauer L.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 2841.
177. Ткачев А. В., Гатилов Ю. В., Багрянская И. Ю. и др.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 541.
178. Buddrus J., Buer H., Gotthardt H., Jung R.//Angew. Chem. 1983. B. 95. S. 565.
179. Guittet E., Julia S. A., Linstrumelle G., Lorne R.//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 4267.
180. Krishnamurthy V. V., Shih J. C., Olah G. A.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 3005.
181. Reich H. J., Trend J. E.//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 1922.
182. Oka M., Hinton J., Fry A.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 3545.
183. Bauer H., Buddrus J., Heyde W., Kimpenhaus W.//Angew. Chem. 1985. V. 97. P. 860.
184. Guittet E., Lallemand J. Y., Lapierre C., Monties B.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 2671.
185. Sequin Y., Scott A. I.//Science. 1974. V. 186. P. 101.
186. Horak R. M., Steyn P. S., Vleggaar R.//Magn. Reson. Chem. 1985. V. 23. P. 995.
187. Scott A. I., Irwin A. J., Stegal L. M., Shoolery J. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 7987.
188. Müller G., Gneuss K. D., Kriemler H.-P. et al.//Ibid. 1979. V. 101. P. 3655.
189. Seto H., Sato T., Yonekara H.//Ibid. 1973. V. 95. P. 8461.
190. Chalmers A. A., Jeaus A. E., Gorst-Allman C. P., Steyn S. S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 1981. P. 2899.
191. Evans R., Hanson J. R., Nyfeler R.//Chem. Commun. 1975. P. 814.
192. Kamisako W., Suwa K., Morimoto K., Isoi K.//Org. Magn. Reson. 1984. V. 22. P. 93.
193. Hanson J. R., O'Leary M. A., Wadworth H. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 1983. P. 867.
194. Leete E., Kowanko N., Newmark R. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6826.
195. Paulick R. C., Casey M. L., Whitlock H. W.//Ibid. 1976. V. 98. P. 3370.
196. Cox R. E., Rolker J. S. E.//Chem. Commun. 1976. P. 583.
197. Simpson T. J.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 175.
198. Zmijewski M. J.//Ibid. 1982. V. 23. P. 1775.
199. Colombo L., Cesare G., Ricca G. S. et al.//Chem. Commun. 1981. P. 575.
200. Simpson T. J., Lunnon M. W., MacMillan J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1979. P. 931.
201. Lee K. S., Morris G. A.//J. Magn. Reson. 1986. V. 70. P. 332.
202. Bolton P. H.//Ibid. 1986. V. 68. P. 180.
203. Dumoulin C. L., Williams E. A.//Ibid. 1986. V. 66. P. 86.
204. Berger S.//Ibid. V. 66. P. 555.
205. Schenker K. V., Philipsborn W.//Ibid. 1986. V. 66. P. 219.
206. Keller P. J., Voegelé K. E.//Ibid. 1986. V. 68. P. 389.
207. Hansen P. E., Lycka A.//Magn. Reson. Chem. 1986. V. 24. P. 772.
208. Menger E. M., Vega S., Griffin R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2215.
209. Денисов А. Ю., Маматюк В. И., Шкурко О. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2825.
210. Кривдин Л. Б., Афонин А. В.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 2620.
211. Кривдин Л. Б., Зинченко С. В., Щербаков В. В., Сигалов М. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2391.
212. Кривдин Л. Б., Щербаков В. В., Глухих Н. Г. и др.//Там же. 1987. С. 82.
213. Кривдин Л. Б., Щербаков В. В., Алиев И. А., Калабин Г. А.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 569.
214. Faure R., Vincent E. J., Gaydou E. M., Rakotonirainy O.//Magn. Reson. Chem. 1986. V. 24. P. 883.
215. Ткачев А. В., Гатилов Ю. В., Багрянская И. Ю. и др.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 541.
216. Kruk C., Jans A. W. H., Cornelisse J., Lugtenburg J.//Magn. Reson. Chem. 1985. V. 23. P. 710.
217. Musmar M. J., Zektzer A. S., Martin G. E. et al.//Ibid. 1986. V. 24. P. 1039.
218. Jonsäll G., Ahlberg P.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3819.
219. Krishnamurthy V. V., Prakash G. K. S., Iyer P. S., Olah G. A.//Ibid. 1986. V. 108. P. 1575.
220. Sandor P., Radics L.//J. Mol. Structure. 1985. V. 133. P. 125.
221. Маматюк В. И.//Частное сообщение. 1986.
222. Fronzoni G., Galasso V.//J. Magn. Reson. 1987. V. 71. P. 229.
223. Contreras R. H.//Private communication. 1987.
224. Kamienska-Trela K.//Private communication. 1987.
225. Fritz H.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 4427.
226. Bauer H., Buddrus J.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 860.
227. Schaefer T., Penner G. H.//Can. J. Chem. 1986. V. 64. P. 2013.
228. Kamienska-Trela K., Biedrzycka Z., Machinek R. et al.//J. Organomet. Chem. 1986. V. 314. P. 53.
229. Jarret R. M., Saunders M.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 647.
230. Millot C., Brondeau J., Canet D.//Magn. Reson. Chem. 1986. V. 24. P. 648.
231. Hübers R., Klessinger M., Wilhelm K.//Ibid. 1986. V. 24. P. 1016.
232. Bauer H., Buddrus J., Heyde W., Kimpenhaus W.//Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 1890.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова