

УДК 535.34.083.2 : 538.56

СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ГЕМИНАЛЬНЫМИ И ВИЦИНАЛЬНЫМИ ПРОТОНАМИ

B. Ф. Быстров

Геминальная НСН и вицинальная НССН константы спин-спинового взаимодействия протонов имеют фундаментальное значение в применениях спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для структурного и конформационного анализа, так как эти константы весьма чувствительны к тонким деталям пространственного и электронного строения молекул. Подробно рассмотрен характер зависимости констант от отдельных факторов строения (длина связей, валентные и двухгравийные углы, электронное строение заместителей и их ориентация и т. д.). В настоящее время априорные теоретические расчеты не позволяют точно описать эти зависимости, поэтому очень перспективен полуэмпирический подход, основанный на общих качественных закономерностях, найденных квантово-механическими вычислениями.

Библиография — 293 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	512
II. Геминальная константа ${}^2J_{\text{HH}}$	515
III. Вицинальная константа ${}^3J_{\text{HH}}$	529

I. ВВЕДЕНИЕ

Спин-спиновое взаимодействие протонов, которое наблюдается в спектрах ЯМР жидкостей и газов, привлекает внимание исследователей по многим причинам. С теоретической точки зрения это один из наиболее простых случаев передачи поляризации ядерного спина через электронную оболочку, самым критическим образом зависящий от электронного строения молекулы. С практической стороны — константы Н—Н фактически лежат в основе изучения строения и пространственной структуры (конформаций и конфигураций) молекул, одного из важнейших применений спектроскопии ЯМР в химии. Кроме того, константы Н—Н (J_{HH}) имеют важное значение для структурного анализа, изучения электронного строения молекул, исследования кинетических процессов (таких, как внутреннее вращение, инверсионные переходы, водородный обмен)¹.

В данном обзоре основное внимание уделено связи констант Н—Н с пространственным и электронным строением молекул. На основе накопленного обширного материала получен ряд корреляционных соотношений, в частности, с относительным пространственным расположением атомов водорода. Некоторые из таких соотношений нашли широкое применение для решения проблем химического строения, другие еще не получили столь широкой известности. Многие корреляционные соотношения имеют прочную теоретическую основу. При использовании корреляционных соотношений важно иметь в виду границы их применимости, а также отклонения, вносимые некоторыми структурными фактами. Следует также подчеркнуть, что диапазоны возможных значений

констант H—H для основных структурных фрагментов существенно перекрываются:

1J	H—H	+280 гц ^{2*}
2J	H—C—H	от —22 до +40 гц
3J	H—C—C—H	от 0 до +19 гц
4J	H—C—C—C—H	от —2 до +18 гц

* Знак константы установлен методом молекулярного пучка³ для молекулы HD.

Это заставляет тщательно анализировать причины изменения констант как теоретическим, так и эмпирическим путем.

Спин-спиновое взаимодействие в молекулах с насыщенными валентностями обусловлено небольшим распариванием спинов электронных пар (т. е. вкладом возбужденных электронных структур), индуцирован-

Рис. 1. Схематическое изображение электронной природы контактного спин-спинового взаимодействия протонов. I_{zA} и I_{zB} — спиновые моменты электронов

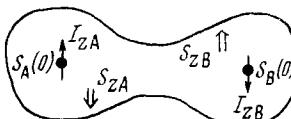


Рис. 2. Иллюстрация физического смысла знака константы спин-спинового взаимодействия

Рис. 1

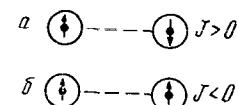


Рис. 2

ным магнитным моментом ядра. Надежно установлено⁴⁻⁶, что основным механизмом (даже можно сказать подавляющим) передачи взаимодействия между протонами является контактное Ферми-взаимодействие. Величина этого взаимодействия в первом приближении пропорциональна вероятности пребывания орбитальных электронов $S(0)$ в месте нахождения протонов A и B (рис. 1):

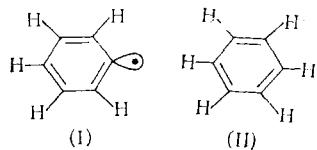
$$J \sim S_A^2(0) \cdot S_B^2(0).$$

Не менее важной характеристикой, чем величина J , является знак константы взаимодействия, который характеризует относительное расположение спиновых энергетических уровней системы ядер. Если нижнему уровню отвечает состояние с антипараллельным расположением спинов ядер (рис. 2, а), то константе приписывают положительный знак; если с параллельным, то — отрицательный (рис. 2, б).

Знаки констант взаимодействия устанавливают специальными методами. Абсолютные знаки констант определяют по спектрам в нематических растворителях^{7,8}, по изменению расщепления в сильном электростатическом поле⁸ и по релаксационным параметрам многоспиновых систем⁹. Относительные знаки констант определяют методами двойного резонанса¹⁰, анализом спектров с сильным взаимодействием¹¹ и по положению сигналов от двухквантовых переходов¹².

Вопрос о закономерностях передачи плотности неспаренного электрона представляет большой интерес для теоретической химии. Наряду с широко известной делокализацией по системе сопряженных связей методы магнитной радиоспектроскопии позволяют изучать более тонкие эффекты возмущающего влияния неспаренного электрона, локализованного, в основном, на одном атоме. Делокализация спиновой плотности, обусловленная таким возмущением, может проявляться в различных молекулярных системах — как константа J спин-спинового взаимодействия в молекулах с насыщенными валентностями и контактный химический сдвиг в парамагнитных комплексах в спектрах ЯМР, а также как константа изотропного сверхтонкого взаимодействия (а) в спек-

трах электронного магнитного резонанса. Наиболее характерным примером, доказывающим общий характер делокализации, служит сопоставление констант a для свободных радикалов с локализованной валентностью [например, фенильный радикал (I)] и констант $J_{\text{HH'}}$, соответствующих молекул [бензол (II)], у которых свободная валентность насыщена атомом водорода H^{13-17} .



Полученная линейная зависимость (рис. 3)¹⁵:

$$J_{\text{HH'}} \approx 0,3a_{\text{H}},$$

где $J_{\text{HH'}}$ и a_{H} выражены в гц и э, соответственно, показывает, что основную роль в спин-спиновом взаимодействии играет нескомпенсированная

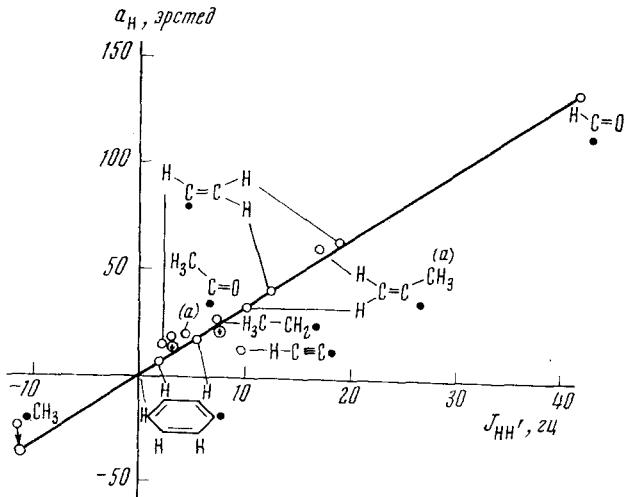


Рис. 3. Зависимость между константами спин-спинового взаимодействия протонов $J_{\text{HH'}}$ (ЯМР) и сверхтонкого взаимодействия a_{H} (ЭПР). В значения a_{H} для радикалов $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\cdot\text{COCH}_3$ внесена поправка на структурный фактор; скорректированные значения указаны стрелкой¹⁵

электронная плотность на σ -орбитали атома углерода, индуцированная магнитным моментом протона H' . Поэтому возмущающее воздействие в молекуле и в свободном радикале подчиняется одинаковым закономерностям. Недавно проведенные теоретические расчеты¹⁷ методом валентных связей подтвердили существование линейного соответствия согласно соотношению:

$$J_{\text{HH'}} = 4,1 a_{\text{H}} / \Delta E,$$

где ΔE — средняя энергия возбужденного состояния в электрон-вольтах. При обычно принимаемом значении $\Delta E=10$ эв коэффициент пропорциональности 0,41 достаточно хорошо согласуется с эмпирическим.

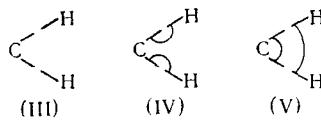
Линейная зависимость найдена также между константами J_{HH} и контактными химическими сдвигами¹⁵. Таким образом, сведения, полученные разными методами на сходных изоструктурных системах, могут существенно дополнять друг друга. Например, знак $\Delta \nu$ можно установить по знаку J_{HH} или по знаку контактного химического сдвига.

Перейдем теперь к рассмотрению зависимости констант взаимодействия H—H для структурных фрагментов HCH и HCCN органических соединений от различных факторов пространственного и электронного строения.

II. ГЕМИНАЛЬНАЯ КОНСТАНТА $^2J_{\text{HH}}$

Наиболее простым фрагментом (разумеется после молекулы водорода) является фрагмент H—C—H, где атомы водорода занимают гемипозицию (геминальная константа $^2J_{\text{HH}}$). Значения 2J , как уже отмечалось, лежат в диапазоне от —22 до +40 Гц , т. е. могут менять не только величину, но и знак.

При расчете 2J методом валентных связей геминальный фрагмент рассматривается как четырехэлектронная система (III), состоящая из двух 1s-орбиталей атомов водорода и двух гибридизованных sp-орбиталей углерода^{18, 19}. Основное электронное состояние (IV) отвечает полному спариванию электронов связей. Поскольку при этом отсутствует взаимодействие между электронными парами, то спин-спиновое взаимодействие между протонами не проявляется. Для появления взаимодействия H—H необходимо смешать основное состояние (IV) с возбужденным состоянием (V). Степень такого смешивания определяется раз-



ностью энергий между основным и возбужденными состояниями, значение которой, как правило, оценивается весьма приближенно. В приближении средней энергии возбуждения найдено^{18, 19}:

$$^2J \sim \frac{K(\text{HH}') + K(\sigma\sigma') - 2K(\sigma\text{H}')} {K(\sigma\text{H})} \quad (1)$$

где K — обменные интегралы между соответствующими атомными орбитальными (рис. 4). Значения этих интегралов трудно поддаются количественной оценке. Можно только с известной долей уверенности считать²⁰, что $K(\sigma\text{H}) < 0$, $K(\text{HH}') < 0$ и $K(\sigma\sigma') > 0$. При этом из соотношения (1) следует, что вклад интеграла $K(\text{HH}')$ отвечает положительному вкладу, а $K(\sigma\sigma')$ — отрицательному вкладу в 2J . Расчеты, однако, показывают, что абсолютные значения $K(\text{HH}')$ и $K(\sigma\sigma')$ примерно одинаковы и компенсируют друг друга. Значение $K(\sigma\text{H})$ еще более трудно поддается вычислению. Знак этого интеграла может быть как положительным, так и отрицательным. В первом случае $^2J < 0$, во втором $^2J > 0$. Ошибка в оценке интегралов около $\pm 10\%$ может привести к расхождениям значений $^2J_{\text{HH}}$ до $\pm 6 \text{ Гц}$ ⁶.

Численные расчеты, приведенные как методом валентных связей^{20–23}, так и методом молекулярных орбиталей^{24–36} в различных модификациях, существенно расходятся с экспериментальными данными

ТАБЛИЦА 1

Теоретические расчеты геминальной константы ${}^2J_{\text{HH}}$ (гц) методом валентных связей (ВС), молекулярных орбиталей без учета перекрывания (МО), с учетом перекрывания (МО-П), с учетом делокализации (МО-Д), методом самосогласованного поля при полном и частичном пренебрежении дифференциальным перекрыванием (CNDO и INDO) и полным методом самосогласованного поля (ССП)

Соединение	Эксперимент	ВС ²⁰	МО ²⁵	МО-П ²⁶	МО-Д ²⁷	CNDO ²⁸	INDO ^{28, 36}	ССП ³²
CH_4	-12,4 ³⁷	+12,5	+20,7	-16,5	-2,1	+1,17	-6,13	-7,0
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+2,5 ³⁸	+3,05	+32,5	-15,2	+1,5	+8,48	+3,24	+9,6

(табл. 1) *. Это касается не только абсолютных значений, но даже знака. Поэтому важное значение имеет анализ закономерностей, установленных эмпирическим путем. Теоретическое обоснование и предсказание связи между 2J и строением молекул следует строить, по-видимому, не на расчете полных значений констант, а на выделении дополнительных вкладов, обусловленных определенными структурными факторами.

Существенные успехи в этом направлении достигнуты методом молекулярных орбиталей с учетом энергии возбуждения триплетных состояний^{20, 36, 39, 40}. Для качественного рассмотрения³⁹ изолированного

ТАБЛИЦА 2

Переход	Знак вклада в ${}^2J_{\text{HH}}$
$\psi_1 \rightarrow \psi$	—
$\psi_1 \rightarrow \bar{\psi}$	+
$\psi_2 \rightarrow \psi_3$	+
$\psi_2 \rightarrow \psi_4$	—

четырехэлектронного фрагмента CH_2 можно ограничиться четырьмя молекулярными орбиталами ψ_i (рис. 5), построенными линейной комбинацией атомных орбиталей φ_k :

$$\psi_i = \sum_k c_{ik} \varphi_k.$$

Две из молекулярных орбиталей являются связывающими и населенными (ψ_1 и ψ_2), а две — несвязывающими и ненаселенными

(ψ_3 и ψ_4). Эти орбитали делокализованы на обе связи $\text{C}-\text{H}$ и по отношению к плоскости, разделяющей угол $\text{H}-\text{C}-\text{H}$, подразделяются на симметричные (s) и антисимметричные (a). Симметричная связывающая орбиталь ψ_1 включает 2 s -орбиталь атома углерода и поэтому имеет более низкую энергию, чем ψ_2 , включающая 2 p -орбиталь углерода. Константа спин-спинового взаимодействия протонов в теории возмущений имеет вид:

$${}^2J_{\text{HH}} \sim S_{\text{H}}^2(0) \cdot S_{\text{H}'}^2(0) \cdot \pi_{\text{HH}'}, \quad (2)$$

$$\pi_{\text{HH}'} = -4 \sum_k \sum_l (E_l - E_k)^{-1} c_{kh} c_{k' h'} c_{lh} c_{l' h'}, \quad (3)$$

где $S_{\text{H}}(0)$ и $S_{\text{H}'}(0)$ — плотности 1s-атомных орбиталей на протонах H и H' ; $\pi_{\text{HH}'}$ — коэффициент взаимной поляризуемости водородных 1s-орбиталей H и H' , индекс k отвечает населенным состояниям, индекс l — ненаселенным.

* Значение геминальной константы ${}^2J_{\text{HH}}$ для магнитно эквивалентных протонов CH_3 находят из константы ${}^2J_{\text{HD}}$ для фрагмента CHD в спектрах соответствующих дейтерированных соединений³⁷: ${}^2J_{\text{HH}} = (\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}}) \cdot {}^2J_{\text{HD}} = 6,5144 \cdot {}^2J_{\text{HD}}$, где γ_{H} и γ_{D} — гиромагнитные отношения для протона и дейтона, соответственно. Для фрагментов CH_2CH с магнитно эквивалентными протонами CH_2 можно определить ${}^2J_{\text{HH}}$ по спектрам сателлитов от ${}^{13}\text{C}$ ³⁸.

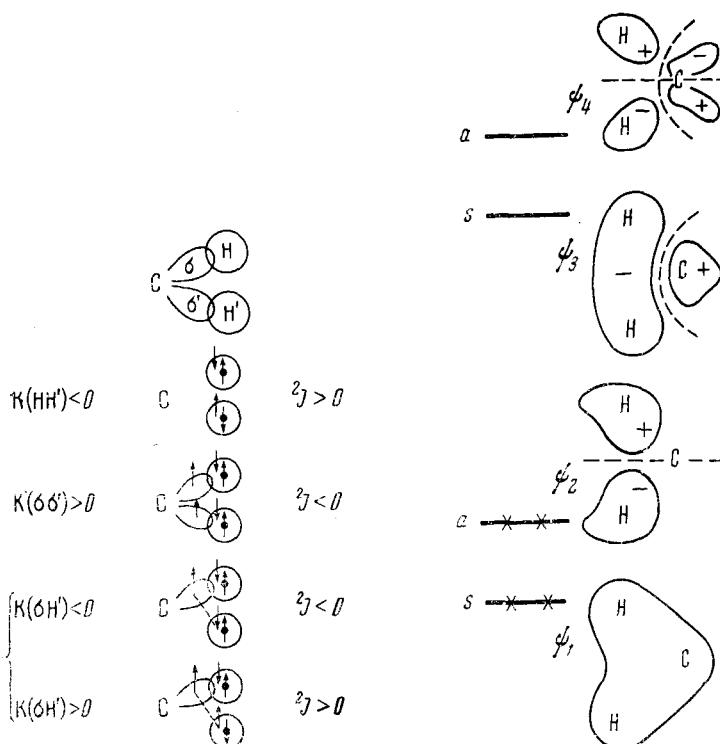


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Геминальная константа $H-H$ в рамках метода валентных связей и схематическое представление обменных интегралов. Стрелками на этом и других рисунках указаны энергетически выгодные относительные ориентации спиновых моментов протонов и орбитальных электронов

Рис. 5. Молекулярные орбитали фрагмента CH_2

Электронные переходы $\psi_k \rightarrow \psi_l$ вносят в ${}^2J_{HH}$ вклады разного знака (табл. 2), который определяется коэффициентами c_{kH} , $c_{kH'}$, c_{lH} и $c_{lH'}$. Влияние различных факторов на ${}^2J_{HH}$ рассматривается как изменение относительного вклада, обусловленного данным электронным переходом, с учетом разности энергии перехода $(E_l - E_k)^{-1}$. Ряд качественных выводов этой теории³⁹ и результатов расчетов методом INDO³⁶ будет рассмотрен ниже.

Можно считать установленным, что геминальная константа $H-H$ для системы H_2C-X-Y зависит от следующих основных факторов^{6, 41-45}: 1) гибридизация атома C; 2) электроотрицательность заместителя X; 3) наличие π-системы у атома X; 4) наличие неподеленной пары электронов у атома X; 5) природа β-заместителя Y; 6) природа растворителя *. Рассмотрим эти факторы по отдельности.

* Изменение температуры отражается на перераспределении населенности торсионных колебательных уровней фрагмента HCH , что должно приводить к изменению геминальной константы $H-H$. Экспериментальные данные⁴⁶⁻⁵⁴ и теоретические расчеты^{46, 47, 49, 50} показывают, что с возрастанием температуры абсолютное значение ${}^2J_{HH}$ возрастает лишь незначительно (относительное изменение составляет $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ на град.).

1. Гибридизация атома С

Экспериментальные данные для углеводородов показывают, что с уменьшением вклада *p*-орбитали атома углерода значение ${}^2J_{\text{HH}}$ возрастает (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Молекула	CH_4	$\text{H}-\text{C}=\text{H}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
Гибридизация	sp^3	$sp^{2,3}$	sp^2
Угол HCH	109°	116°	120°
${}^2J, \text{ гц}$	$-12,4^{37}$	$-4,31^{55}$	$+2,5^{38}$

Более детальную зависимость удобнее строить⁴³ на основании валентного угла α как параметра, определяемого гибридизацией С (рис. 6). Разумеется, эта зависимость имеет смысл для систем, где другие упомянутые выше факторы действуют достаточно слабо*. Как правило,

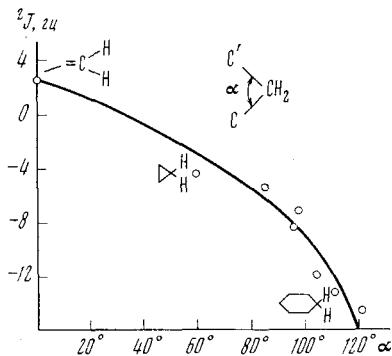


Рис. 6

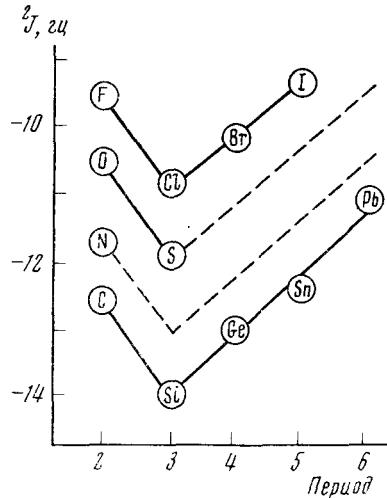


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость геминальной константы Н—Н от валентного угла С—CH₂—С для углеводородов⁴³

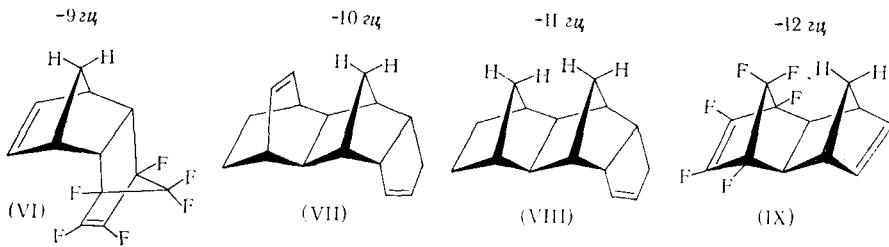
Рис. 7. Зависимость геминальной константы Н—Н соединений типа (CH₃)_nX от номера периода атома X⁶⁷

однако, такие «чистые» системы встречаются редко и поэтому в общем случае неправомерно определять валентные углы по значению константы ${}^2J_{\text{HH}}$. Любопытно, что первый расчет ${}^2J_{\text{HH}}$ методом валентных связей^{18, 19} предсказал примерно такую же зависимость, но с обратным знаком константы (табл. 1). Недавно проведенные расчеты методом молекулярных орбиталей^{26, 36}, правильно определили знак ${}^2J_{\text{HH}}$ и общий характер зависимости от валентного угла, но для конкретных молекул

* Отсутствие данных о ${}^2J_{\text{HH}}$ для циклобутана затрудняет суждение о том, подчиняются ли четырехчленные циклы этой зависимости. Для производных циклобутана наблюдаются 2J от $-11,0$ до $-14,0$ гц^{43, 45, 56}.

(этилен, циклопропан, циклогексан и метан) не привели к согласию с экспериментом (табл. 1).

одно из проявлений зависимости J_{HH} от величины угла $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ состоит во влиянии стерического фактора. Например, для мостиковых протонов бицикло[2.2.1]гептановой системы наблюдается уменьшение константы при возрастании степени стерического затруднения в ряду (VI) — (IX)⁵⁷⁻⁵⁹. Следует полагать, что в этом ряду уменьшается угол $\text{H}-\text{C}-\text{H}$.



2. Влияние α -заместителя

При наличии заместителя X у атома углерода X—CH₂ интуитивно можно полагать, что поскольку электроноакцепторный индуктивный эффект X приводит к уменьшению электронной плотности на атомах H, то абсолютное значение $^2J_{\text{HH}}$ должно уменьшаться. Именно такая зависимость и наблюдается на опыте (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Зависимость ${}^2J_{\text{HH}}$ от электроотрицательности α -заместителя

Соединение	$^2J_{\text{HH}}$, Гц		$^2J_{\text{HH}}$, Гц
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	-14,1 ⁶⁰	CH_2	-4,8 ¹⁵⁵
CH_4	-12,4 ³⁷	S	-1,4 ⁶²
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-11,7 ⁴⁴	NCH_3	+1,0 ⁶³ , 6 ⁴
CH_3OH	-10,8 ⁶¹	O	+5,4 ⁶⁵
CH_3F	-9,6 ⁶¹	$\text{N}^+\diagup$	+5 ⁶⁶

Качественное объяснение влияния электроотрицательных а-заместителей на $^2J_{\text{HH}}$ в методе МО³⁹ состоит в индуктивном оттягивании электронов с симметричной орбитали ψ_1 (рис. 5). В результате эта орбиталь становится менее «водородоподобной» и коэффициенты $c_{1\text{H}}$ и $c_{1\text{H}'}$ в соотношении (3) уменьшаются. Вследствие того, что молекулярные орбитали построены из полного ортогонального набора атомных орбиталей, другая симметричная орбиталь ψ_3 становится более «водородоподобной» и коэффициенты $c_{3\text{H}}$ и $c_{3\text{H}'}$ возрастают. Так как антисимметричные орбитали не изменяются под влиянием индуктивного эффекта заместителя, то произведение коэффициентов в соотношении (3) для перехода $\psi_1 \rightarrow \psi_4$ будет более отрицательным, а для $\psi_2 \rightarrow \psi_3$ — менее отрицательным. Поскольку последнему переходу отвечает более низкая энергия возбуждения $E_3 - E_2$, чем переходу $\psi_1 \rightarrow \psi_4$ (рис. 5), то общий вклад в изменение $^2J_{\text{HH}}$ имеет положительный знак. Таким образом, теоретические предпосылки согласуются с экспериментальными данными (табл. 4): электроотрицательные заместители (например, F) в ряду CH_3X приводят к увеличению $^2J_{\text{HH}}$, а электроположительные (напри-

мер, Si) — к уменьшению геминальной константы по сравнению с метаном. Теоретический расчет методом MO—INDO³⁶ дал увеличение $^2J_{\text{HH}}$ для CH_3F на 4,28 Гц по сравнению с метаном (табл. 1).

В методе валентных связей учет индуктивного эффекта заместителей на $^2J_{\text{HH}}$ проводят путем включения полярных структур, отражающих ионный характер связи C—X^{21, 22}. Эти вычисления дают неправильный знак геминальной константы H—H, но верно указывают на уменьшение $|^2J_{\text{HH}}|$ с ростом ионного параметра связи C—X.

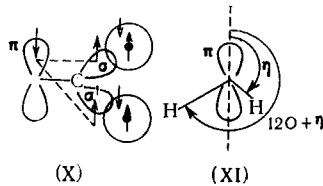
Однако электронная природа заместителя X не ограничивается электроотрицательностью. Например, построена зависимость $^2J_{\text{HH}}$ для соединений типа $(\text{CH}_3)_n\text{X}$ от номера периода атома X (рис. 7), которая позволяет предсказать константу для неисследованных соединений⁶⁷.

3. Влияние π -системы заместителя X

Если электронная система X включает π -орбиталь, то возникает дополнительный вклад в константу $^2J_{\text{HH}}$ фрагмента X—CH₂. В методе валентных связей этот вклад пропорционален произведению интегралов перекрывания орбиталей C—H и π -орбитали атома X^{19, 68}:

$$\Delta^2J_{\pi} \sim -K(\sigma\pi) \cdot K(\sigma'\pi).$$

Его отрицательный знак обусловлен предпочтительной антипараллельной ориентацией спинов протонов при передаче взаимодействия через π -орбиталь атома X (X). Действительно, константа $^2J_{\text{HH}}$ метильной группы убывает в ряду CH₄ (−12,4 Гц³⁷), CH₃Ph (−14,6 Гц¹⁹) и CH₃C≡N (−16,9 Гц¹⁹). В ацетонитриле первый атом заместителя имеет две π -орбитали, что обуславливает удвоение вклада Δ^2J_{π} .



Поскольку интеграл $K(\sigma\pi)$ пропорционален $\cos^2\eta$, где η — двухгранный угол между связью C—H и направлением π -орбитали (XI), то для молекул с фиксированными положениями связей C—H вклад от π -системы зависит от угла η ⁶⁸:

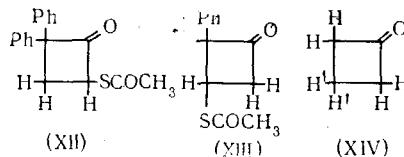
$$\Delta^2J_{\pi} \sim \cos^2\eta \cdot \cos^2(120 + \eta).$$

Эта теоретическая зависимость (рис. 8) хорошо подтверждается экспериментом^{43, 68} (почти количественно), что позволяет использовать ее для определения строения и конформации молекул.

К сходным выводам о знаке и стереохимической зависимости вклада π -орбитали α -заместителя в геминальную константу H—H приводит качественное³⁹ и количественное³⁶ рассмотрение методом молекулярных орбиталей. При этом эффект π -орбитали трактуется как оттягивание электронной плотности с антисимметричной населенной орбитали Ψ_2 фрагмента CH₂ (рис. 5).

В качестве примера структурных исследований можно привести установление положения ацетилтиогруппы в производном циклобутано-

на⁶⁹. При реализации структуры (XII) значение $^{2}J_{\text{HH}}$ не должно сильно отличаться от обычного для циклобутанов, т. е. $-(12-15)$ Гц^{42, 56}. Для структуры (XIII) следует, исходя из теоретической зависимости



(рис. 8), добавить $-4,2$ Гц ($\eta \approx 30^\circ$) по причине соседства π -системы углеродного атома карбонильной группы: $^{2}J \approx -(16-19)$ Гц. Эксперимент дает $-18,4$ Гц, что доказывает структуру (XIII). Для незамещенного циклобутанона (XIV) найдено $^{2}J_{\text{HH}} = -17,5$ Гц и $^{2}J_{\text{H'H}} = 11,1$ Гц⁷⁰.

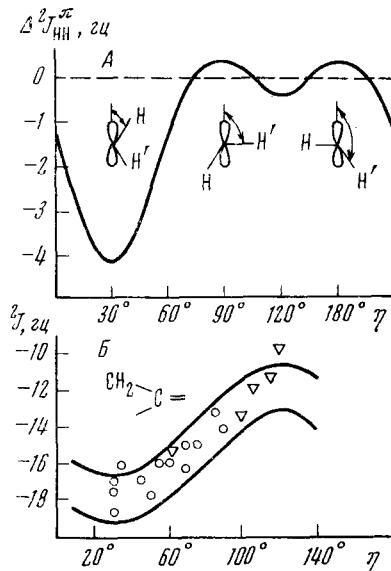
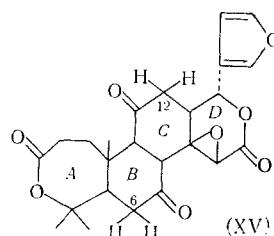
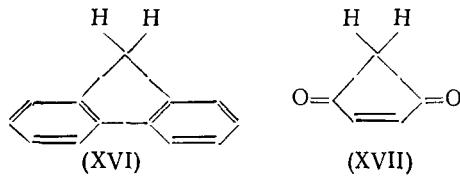


Рис. 8. Теоретическая⁶⁸ (A) и экспериментальная⁴³ (Б) зависимость вклада π -системы в константу $^{2}J_{\text{HH}}$ от проекционного угла η

Угловой зависимостью вклада π -орбитали можно пользоваться, например, для определения конформации циклогексанового кольца. В конформации кресла ($\eta \approx 86^\circ$) геминальная константа имеет обычное для циклогексанонов значение -13 Гц. В конформации ванны ($\eta \approx 30^\circ$) следует ожидать уменьшение константы на $4-5$ Гц. В запотернене (XV)⁷¹ для метиленовой группы $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ $^{2}J_{\text{HH}} = -13$ Гц, что указывает на конформацию кресла кольца *B*, тогда как для группы $\text{C}_{(12)}\text{H}_2$ найдено -19 Гц, отвечающее конформации ванны кольца *D*:



Эффект π -системы приводит к значениям ${}^2J_{\text{HH}}$, являющимся нижним пределом известных геминальных констант. Для флуорена (XVI)⁷²



и циклопентадиона-3,5 (XVII)⁶⁸, в молекулах которых метиленовые группы находятся в окружении двух атомов С при двойной связи найдено ${}^2J_{\text{HH}} = -22,3$ и $-21,5$ Гц, соответственно. Эти значения хорошо согласуются с вычисленным при $\eta = 30^\circ$ значением ${}^2J_{\text{HH}} \approx -12,5 - 4,2 - 4,2 = -20,9$ Гц.

Также эффекту дополнительной π -орбитали атома X можно приписать уменьшение ${}^2J_{\text{HH}}$ для 1,1-диметилаллена ($-9,0$ Гц⁷³) по сравнению с этиленом ($+2,5$ Гц³⁸). Для кетена $\text{H}_2\text{C}=\text{C=O}$ (${}^2J_{\text{HH}} = -15,8$ Гц⁷³) имеет значение, кроме того, эффект электроотрицательности β -заместителя (см. II, 5).

4. Влияние неподеленной пары электронов заместителя

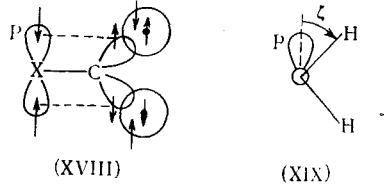
Из теоретических рассуждений на основании метода валентных связей⁶ и молекулярных орбиталей^{36, 39} следует, что вклад от неподеленной пары в геминальную константу должен быть положительным (XVIII) и зависеть от двугранного угла ζ (XIX) между связью С—Н и осью неподеленной пары. В качественной теории МО³⁹ этот эффект

ТАБЛИЦА 5

Значения ${}^2J_{\text{HH}}$ (Гц) для пяти- и шести- членных гетероциклических соединений^{43, 44, 74, 75}

X	Y		
CH ₂	CH ₂	-13,05 ⁷⁶	-13
S	CH ₂	-13	-10
S ⁺	CH ₂	-15 ⁷⁷	-
N	CH ₂	-12,0 ⁷⁸	-9,5
N ⁺	CH ₂	-13	-13
O	CH ₂	-11,5	-8
S	S	-14	-9,7
N	S	-	-9,4
N	N	-8,5	-3,5
O	N	-8	-2,5
O	S	-11,1	-5,2
O	O	-6,18 ^{79,80}	+0,8 ⁸¹

рассматривается как обусловленный подачей электронной плотности на антисимметричную населенную орбиталь Φ_2 (рис. 5). Этот эффект противоположен по знаку влиянию α -орбитали α -заместителя.



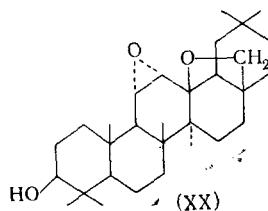
Подтверждение эффекта неподеленной пары можно найти при сравнении констант ${}^2J_{\text{HH}}$ в ряду насыщенных шести- и пятичленных гетероциклических соединений (табл. 5).

Привлекают внимание два обстоятельства. Во-первых, монотонное возрастание ${}^2J_{\text{HH}}$ с увеличением электроотрицательности N⁺ выше, чем N, но последний имеет неподеленную пару, положительный вклад $\Delta {}^2J^P$ которой увеличивает ${}^2J_{\text{HH}}$,

нарушается катионами пиперидина и пирролидина. Хотя электроотрицательность N⁺ выше, чем N, но последний имеет неподеленную пару, положительный вклад $\Delta {}^2J^P$ которой увеличивает ${}^2J_{\text{HH}}$,

что и приводит к нарушению последовательности. Во-вторых, введение гетероатома значительно сильнее влияет на ${}^2J_{\text{HH}}$ в пятичленных циклах, чем в шестичленных. Следует полагать, что это обусловлено различием угла ζ для названных циклов.

Теоретическим расчетом методом MO-INDO найдено³⁶, что геминальная константа метанола зависит от ориентации связи O—H. Численный результат, в частности, — 2,12 гц для усредненной ${}^2J_{\text{HH}}$, однако, существенно отличается от экспериментального значения (табл. 4). Представить реальную зависимость геминальной константы для группы CH₂ от ориентации неподеленных пар α -кислорода можно по экспериментальным данным с учетом формы теоретической кривой. В качестве опорных точек такой зависимости, построенной на рис. 9, выбраны (табл. 5) тетрагидропиран ($\zeta \sim 180^\circ$ и 300°), тетрагидрофуран ($\zeta \sim 210^\circ$ и 270° , оксетан ($-6,02 \text{ гц}$ ⁸², $\zeta \sim 240^\circ$) и стероид (XX)⁴⁵ ($-6,0 \text{ гц}$ ⁸³,



$\zeta \sim 240^\circ$). Значение для $\zeta \sim 60^\circ$ вычислено из ${}^2J_{\text{HH}} = -10,60 \text{ гц}$ для $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ⁴⁴, полагая вращательное усреднение

$$\langle {}^2J_{\text{HH}} \rangle = \frac{1}{3} (J_{60^\circ} + J_{180^\circ} + J_{300^\circ})$$

где $J_{180^\circ} = J_{300^\circ} = -11,5 \text{ гц}$, как для тетрагидропирана. Как следует из рис. 9, максимальный вклад от орбиталей неподеленных пар α -кислорода составляет $+7,8 \text{ гц}$ при затенении с обоими связями C—H*. Минималь-

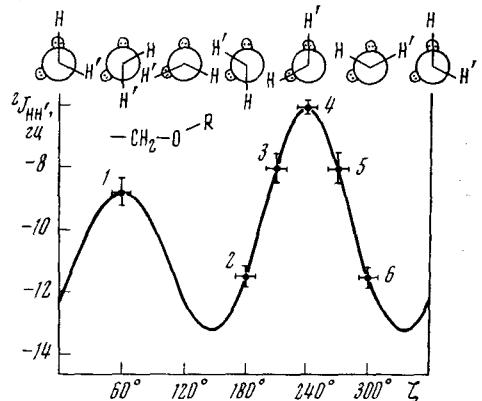


Рис. 9. Зависимость геминальной константы H₂C—O от ориентации орбиталей неподеленных пар кислорода. 1 — вычисленная из усредненной ${}^2J_{\text{HH}}$ для $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (см. текст), 2 и 6 — тетрагидропиран, 3 и 5 — тетрагидрофуран 4 — стероид (XX) и оксетан

ное значение — $-13,3 \text{ гц}$ на рис. 9 встречает косвенное подтверждение в минимальной зарегистрированной ${}^2J_{\text{HH}} = -14 \text{ гц}$ для фрагмента CH₂—O^{45, 84}.

* Эмпирическим анализом данных для кислородсодержащих циклов найдено^{84, 85}, что при затенении одной из связей C—H с неподделенной парой α -заместителя X происходит увеличение геминальной константы фрагмента H₂C—X на $1,8 \text{ гц}$. Теоретический расчет⁴⁰ методом молекулярных орбиталей дал максимальный вклад $+12,6 \text{ гц}$ для p^n -орбитали неподделенной пары, $+5,3 \text{ гц}$ для sp^2 -орбитали и отрицательный вклад для s -орбитали.

Для азотсодержащих циклических соединений с фиксированной конформацией проведен эмпирический анализ влияния ориентации неподеленной пары на геминальную константу⁸⁶. В табл. 6 представлены значения $^2J_{\text{HH}}$ для шестичленных циклов. Сопоставление геминальных констант для пяти- и шестичленных азотсодержащих циклов с известным пространственным строением позволило построить зависимость $^2J_{\text{HH}}$ от двугранного угла ζ (рис. 10).

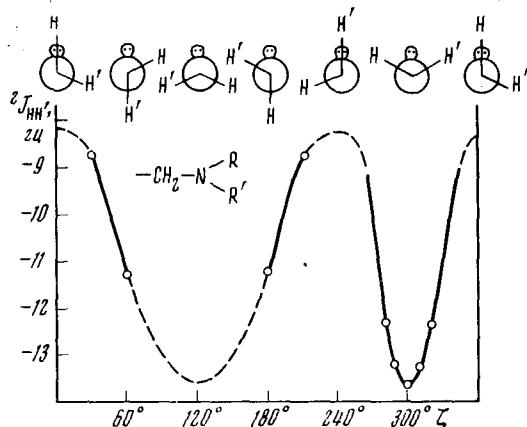
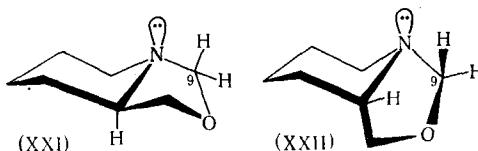


Рис. 10. Зависимость геминальной константы $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$ от ориентации неподеленной пары азота в циклических системах с фиксированной конформацией⁸⁶

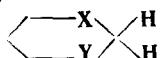
В качестве примера использования эффекта неподеленной пары в конформационном анализе можно привести установление конфигурации изомеров 8-окса-1-азабицикло[4.3.0]нонанов с *транс*- (XXI) и *цикло*- соединением (XXII) шести- и пятичленных циклов⁹². В *транс*-изомере



связь C_9-H практически затенена неподеленными парами азота ($\zeta \sim 210^\circ$) и кислорода, тогда как в *цикло*-изомере проекция оси неподеленной пары азота делит угол $\text{H}-\text{C}_9-\text{H}'$ пополам ($\zeta \approx 300^\circ$).

ТАБЛИЦА 6.7

Влияние ориентации неподеленной пары азота (указана в скобках) на геминальную константу шестичленных циклов⁸⁶



X	Y	$^2J_{\text{HH}}, \text{гц}$	Ссылки на литературу
N (e)	CH_2	-13,6	87
N (a)	CH_2	-11,5	88
N (e)	O	-10,5	88
N (a)	O	-7,5	89
N (e)	N (e)	-13,0	90
N (e)	N (a)	-11,3	86
N (a)	N (a)	-8,5	91

В первом случае возможен значительный положительный вклад в геминальную константу $\text{H}-\text{C}_9-\text{H}'$ (рис. 10). Действительно, эта константа для изомера (XXI) имеет менее отрицательное значение ($-0,8 \text{ гц}$), чем для изомера (XXII): $-5,0 \text{ гц}$.

Влиянием неподеленной пары совместно с эффектом электротриципальности α -атома объясняются^{36, 39} очень большие положительные значения геминальных констант $\text{H}-\text{H}$ для формальдегида $\text{O}=\text{CH}_2 (+42,4 \text{ гц}^{93})$ и N -алкилметилениминов $\text{RN}=\text{CH}_2$

[до $+16,5 \text{ гц}$, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3^{94, 95}$]. Значение для формальдегида является верхним пределом известного диапазона $^2J_{\text{HH}}$.

5. Влияние β -заместителя

Геминальная константа $H-H$ подвержена влиянию не только α -заместителя, но и более далекого β -заместителя. Общая тенденция, обнаруженная для замещенных этиленов, указывает на уменьшение $^2J_{HH}$ с ростом электроотрицательности β -заместителя (табл. 7). Эта тенденция противоположна той, которая наблюдается для влияния α -заместителя и которая согласуется с интуитивным предположением о характере влияния индуктивного эффекта. На этом примере хорошо видна ограниченность подобных интуитивных соображений о влиянии индуктивного эффекта в ЯМР.

ТАБЛИЦА 7

Влияние β -заместителя на геминальную константу

$H_2C=CHY$	$^2J_{HH}, \text{ Гц}$	Ссылки на литературу	$H_2C=CHY$	$^2J_{HH}, \text{ Гц}$	Ссылки на литературу
Li	+7,1	96	I	-1,5	53
Si $(CH_3)_3$	+3,6	97	Cl	-1,5	53
H	+2,5	38	Br	-1,7	53
CH_3	+2,1	98	OCH_3	-2,0	100
$N(CH_3)_2$	0,0	99	F	-3,2	53
SCH_3	-0,3	100, 101	$N^+(CH_3)_3$	-4,1	102

Метод молекулярных орбиталей³⁹ рассматривает влияние электроотрицательного β -заместителя как результат оттягивания электронной плотности с антисимметричной связывающей орбитали ψ_2 фрагмента CH_2 (рис. 5). В противоположность эффекту α -заместителя, в данном случае теория предсказывает отрицательный вклад в $^2J_{HH}$ с ростом электроотрицательности.

Для соединений типа $H_2C=CXY$ найдена нелинейная зависимость $^2J_{HH}$ от электроотрицательности заместителей E_X и E_Y ¹⁰³:

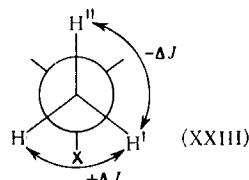
$$^2J_{HH} = \frac{61,6}{E_X + E_Y} - 12,9 \quad (4)$$

Вид этого соотношения существенно отличается от предложенного ранее⁹⁹ линейного соответствия:

$$^2J_{HH} = 8,7 - 2,9(E_X + E_Y) \quad (5)$$

на основе ограниченных данных. Для уточнения вопроса о виде зависимости $^2J_{HH}$ от электроотрицательности необходимы, по-видимому, теоретические расчеты. Тем не менее, имеющиеся данные^{39, 43, 44, 99, 103, 104} позволяют использовать значение $^2J_{HH}$ для получения сведений о структуре олефинов.

Влияние β -заместителя в насыщенных фрагментах зависит от его ориентации относительно геминальных протонов. Из теоретических соображений³⁹ качественно следует, что если в ньюменовской проекции



(XXIII) β -заместитель X находится внутри геминального угла H—C—H', то вклад в константу $^2J_{\text{HH}}$ имеет положительный знак, если β -заместитель находится вне этого угла, то вклад имеет отрицательный

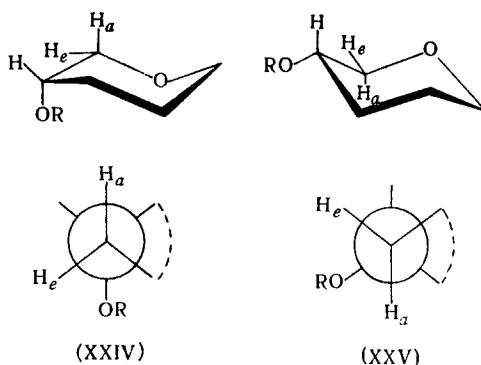
ТАБЛИЦА 8

	$^2J_{\text{HH}}$, Гц	Ссылки на литературу
H	-12,62	105
SCH ₃	-13,00	106
SCOCH ₃	-13,10	10
Br	-13,30	107,108
Cl	-13,32	109
OCOCH ₃	-13,3	109
F	-13,53	110

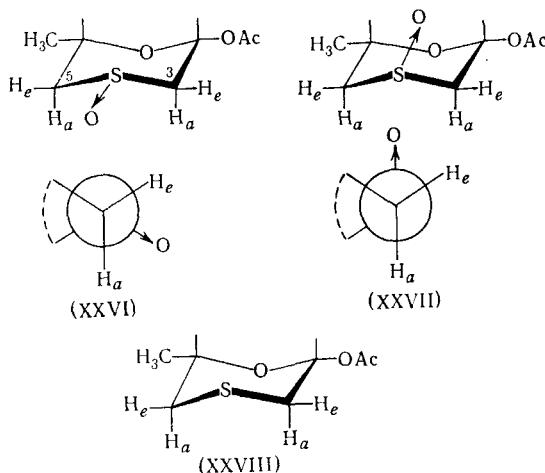
знак, т. е. $^2J_{\text{HH}} > ^2J_{\text{H}'\text{H}}$. Для эндо-замещенных гексахлорбцикло[2,2,1]гептенов наблюдается, в отличие от этиленов, уменьшение геминальной константы HH (табл. 8). В данном случае заместитель находится на границе геминального угла H—C—H.

Экспериментальным подтверждением теоретически предсказанного ориентационного эффекта заместителя служат геминальные константы H—H инверсионных конформаций ряда гетероциклических соединений. Например, для производных пентопиранозы^{111, 112} более низкая константа $^2J_{5e, 5a} = -13,3$ Гц наблюдается при аксиальной ориентации заместителя

стия C₄OR (XXIV) — электроотрицательный β -атом кислорода находится вне геминального угла H_eC₅H_a, чем при экваториальной (XXV) $^2J_{5e, 5a} = -11,2$ Гц — атом кислорода находится внутри угла H_eC₅H_a. Сходным образом для производных 2-дезокси-D-арабино-гексопиранозы¹¹² при аксиальной ориентации C₁—OR константа $^2J_{2e, 2a} = -13,8$ Гц меньше, чем при экваториальной $^2J_{2e, 2a} = -12,4$ Гц.



Ориентационным эффектом β -атома воспользовались при определении абсолютной конфигурации сульфоксидной группы в производных S-окиси 1,4-оксатиана¹¹³. При экваториальной ориентации кислорода группы S—O (XXVI) $^2J_{5e, 5a}$ и $^2J_{3e, 3a}$ должны быть больше, чем при аксиальной ориентации (XXVII), поскольку в первом случае β -атом находится внутри геминального угла H_eCH_a. Поэтому изомер с константами -12,0 и -11,3 Гц следует отнести к соединению с экваториальной связью S—O, а с константами -14,2 и -13,8 Гц — с аксиальной связью S—O. Для сравнения укажем, что соответствующий сульфид (XXVIII) имеет $^2J_{5e, 5a} = -13,1$ Гц и $^2J_{3e, 3a} = -13,5$ Гц.

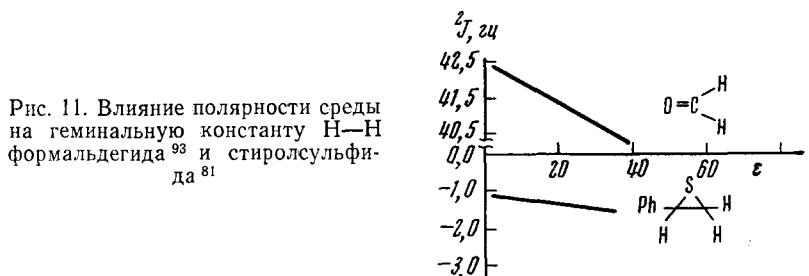


При соответствующей детальной разработке ориентационный эффект β -заместителя может найти более широкое применение в конформационном анализе.

Для констант взаимодействия гем-протонов $O-\text{CH}_2-O$ в 1,3-диоксанах отмечено влияние γ -заместителя (4-ое положение), зависящее от электронной природы и ориентации заместителя¹¹⁴.

6. Влияние среды

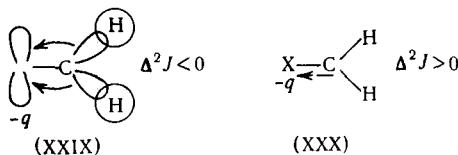
Тщательные исследования 50, 51, 81, 93–95, 115–122 показали, что геминальная константа Н–Н закономерным образом зависит от диэлектрической постоянной среды ϵ (рис. 11). При увеличении полярности среды



возрастает отрицательный вклад в $^2J_{\text{HH}}$, причем направление эффекта одинаково действует на положительные (формальдегид⁹³) и отрицательные (стиролсульфид⁸¹) константы H—H (рис. 11). Как следует из экспериментальных данных, этот эффект можно использовать для определения знака 2J : если $^2J > 0$, то при увеличении ϵ абсолютное значение константы H—H должно уменьшаться; если $^2J < 0$, то — возрастать.

Причиной изменения τ_{Jnn} под влиянием среды является поле реакции, наводимое молекулами растворителя на диполь молекулы исследуемого соединения⁸¹. Под влиянием этого поля увеличивается локальный дипольный момент молекулы, что может происходить двумя путями:

а. Псевдо-сопряжение (XXIX), при котором уменьшается влияние



неподеленной пары электронов α -атома (см. раздел II, 4), вносящее положительный вклад в ${}^2J_{\text{HH}}$. Следовательно, при ослаблении этого влияния под действием среды ${}^2J_{\text{HH}}$ уменьшится за счет оттягивания электронов антисимметричной орбитали ψ_2 (рис. 5).

б. Индукционный эффект (XXX) по σ -связи C—X, что эквивалентно увеличению электроотрицательности X. При этом должен появиться положительный вклад в ${}^2J_{\text{HH}}$ вследствие оттягивания электронов с симметричной орбитали ψ_1 (рис. 5).

Как показывают экспериментальные данные, основной вклад вносит псевдо-сопряжение. Очевидно, что чем больше дипольный момент молекулы, тем сильнее влияние растворителя. Это подтверждается на опыте: для формальдегида наклон зависимости ${}^2J_{\text{HH}}$ от ε больше, чем для стиролсульфата (рис. 11).

7. Гетероатомные фрагменты H—X—H

Геминальное взаимодействие H—H передается не только через атом углерода, но также через любой другой атом X фрагмента H—X—H (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Геминальные взаимодействия протонов гетероатомных фрагментов H—X—H

Фрагмент	Соединение	${}^2J_{\text{HH}}$, cps	Ссылки на литературу
H—B—H	B—H ₄	10,7	123
H···B—H	B ₂ H ₆	7,0	124
H—C—H	CH ₄	−12,4	37
H—N—H	NH ₃	−10,35	125
	N ⁺ H ₄	−11,6	126
H—O—H	H ₂ O	7,2	127
H—P—H	PH ₃	−13,2	128, 129
H—S—H	H ₂ S	13,7	130
H—Si—H	SiH ₄	+2,75	131, 132
H—Ge—H	GeH ₄	+7,69	133
H—Sn—H	SnH ₄	+15,3	134
H—C—H	CH ₂ =CH ₂	+2,5	38
H—N—H	RCONH ₂	+2,8	135

Некоторые очевидные параллели с константой ${}^2J_{\text{HCH}}$ (например, совпадение знака и близость значения ${}^2J_{\text{HH}}$ для CH₄, NH₃, N⁺H₄ и PH₃, а также для RCONH₂ и CH₂=CH₂) наводят на мысль о том, что многие закономерности, найденные для фрагмента H—C—H, справедливы также для H—X—H. Возрастание ${}^2J_{\text{HH}}$ в ряду CH₄, SiH₄, GeH₄ и SnH₄

находит качественное объяснение в увеличении разницы энергий связывающих и антисвязывающих орбиталей фрагмента НХН (рис. 5) и поэтому положительный вклад перехода $\psi_2 \rightarrow \psi_3$ становится доминирующим¹³⁴. Относительно высокое значение ${}^2J_{\text{HH}}$ между мостиковым и оконечным водородами дигорана указывает на прочную трехэлектронную связь¹²⁴. К сожалению, знак этой константы не определен, что затрудняет сопоставление с теоретическими расчетами³³.

Несомненно, что более широкие экспериментальные исследования и теоретические расчеты ${}^2J_{\text{HH}}$ имеют существенное значение для понимания природы геминального взаимодействия.

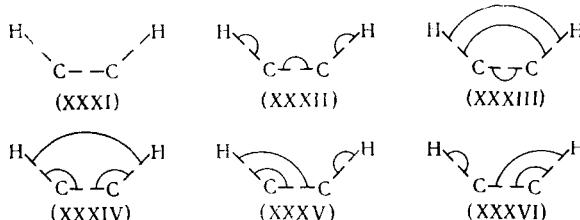
* * *

Заканчивая рассмотрение геминальной константы Н—Н следует отметить, что эта константа содержит не только информацию об электронном строении молекулы, но также о конформации соседних атомных фрагментов. Хотя применение ${}^2J_{\text{HH}}$ для конформационного анализа в настоящее время ограничено недостаточным знанием ориентационных эффектов и нечетким разделением вкладов различных факторов, можно обоснованно полагать, что эти ограничения будут преодолены путем систематизации экспериментальных данных и теоретических расчетов. И тогда спектроскопия ЯМР полностью возьмет на вооружение новый параметр конформационного анализа молекул.

III. ВИЦИНАЛЬНАЯ КОНСТАНТА ${}^3J_{\text{HH}}$

Без преувеличения можно заявить, что спин-спиновое взаимодействие вицинальных протонов фрагмента Н—С—С—Н заслуженно является наиболее популярным среди спектроскопистов. Константы ${}^3J_{\text{HH}}$ широко и весьма успешно используются в структурном анализе (при определении числа соседних протонов и характера замещения в молекулах), при изучении обменных процессов (по «смазыванию» мультиплетной структуры спектров) и, особенно, в конфигурационном и конформационном анализе.

Расчет методом валентных связей константы взаимодействия вицинальных протонов в шестиэлектронной системе (XXXI) учитывает примешивание к основному состоянию (XXXII) с полным спариванием

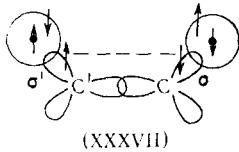
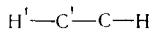


четырех возбужденных состояний (XXXIII)—(XXXVI). Электронный механизм вицинального взаимодействия определяется главным образом поляризацией «квази-п» орбиталей связей С—Н и С—Н [(XXXIII) и (XXXV)], которая дает положительный вклад¹³⁶:

$${}^3J \sim 3K(\sigma\sigma')/K(\sigma\bar{\sigma}) \quad (6)$$

где $K(\sigma\bar{\sigma})$ — интеграл с постоянным значением, а $K(\sigma\sigma')$ зависит от относительного расположения орбиталей σ и σ' . Механизм последовательной передачи спин-спиновой поляризации через цепь атомов — механизм

Хунда¹³⁷ (XXXVIII) тоже дает положительный вклад, но, по-видимому,

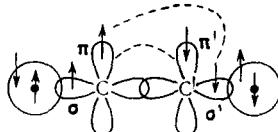
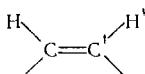


(XXXVII)



(XXXVIII)

очень малый по величине. Поэтому конкуренции механизмов с разными знаками в случае вицинальной константы H—H (в отличие от геминальной) нет. Все известные из опыта значения ${}^3J_{\text{HH}}$ имеют положительный знак.



(XXXIX)

Если атомы углерода вицинального фрагмента разделены двойной (или тройной) π-связью, то возникают дополнительные вклады¹³⁸ (XXXIX) в константу ${}^3J_{\text{HH}}$, передающиеся по механизму σ—π-взаимодействия: от атома водорода на π-орбиталь углерода:

$$\Delta {}^3J(\sigma\pi) \sim K(\sigma\pi')K(\sigma'\pi)[K(\sigma\text{H}) + K(\pi\pi')]$$

Этот вклад зависит от относительной ориентации связи C—H и π-орбитали и не зависит от конфигурационной ориентации связей C—H (циклические или транс-). Сопоставление теоретических соотношений для вклада σ—π-взаимодействия в константу вицинального взаимодействия и для постоянной сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР показывает, что вклад π-электронов можно выразить через экспериментальные параметры¹³⁸:

$$\Delta {}^3J_{\text{HH}'}(\sigma\pi) = \hbar a_{\text{H}}(T) a_{\text{H}'}(T) / 2\Delta E$$

где $a_{\text{H}}(T)$ и $a_{\text{H}'}(T)$ — постоянные сверхтонкого взаимодействия для радикального фрагмента H—C=C, ΔE — средняя энергия синглет-триплетного возбуждения. При $a_{\text{H}}(\text{H}-\text{C}_{sp}^2) = -65 \cdot 10^6$ эз и $\Delta E = 6$ эз найдено $+1,5$ эз для этилена, а при $a_{\text{H}}(\text{H}-\text{C}_{sp}) = 95 \cdot 10^6$ эз и $\Delta E = 8$ эз для ацетилена $+4,6$ эз¹³⁸.

1. Стереохимическая зависимость ${}^3J_{\text{HH}}$

Обменный интеграл $K(\sigma\sigma')$ в уравнении (6) зависит от двугранного угла θ между плоскостями H—C—C и C—C—H¹³⁹. Отсюда вытекает известная зависимость Карплуса¹³⁶ (рис. 12), представляющая собой ос-

нову конфигурационного и конформационного анализа в спектроскопии ЯМР. Поскольку функция $K(\cos\theta) = f(\theta)$ не имеет аналитического выражения, то для описания стереохимической зависимости ${}^3J_{\text{HH}}$ предложено несколько вариантов аналитического уравнения:

$${}^3J_{\text{HH}} = k_1 \cos^2 \theta + C \begin{cases} k_1 & \text{при } 0^\circ < \theta < 90^\circ \\ k_2 & \text{при } 90^\circ < \theta < 180^\circ \end{cases} \quad (7)^{138}$$

$${}^3J_{\text{HH}} = A \cos^2 \theta - B \cos \theta + C \quad (8)^{140}$$

$${}^3J_{\text{HH}} = \alpha \cos 2\theta - \beta \cos \theta + \gamma \quad (9)^{141}$$

При соответствующих значениях постоянных коэффициентов (все положительные) эти уравнения дают практически совпадающие кривые,

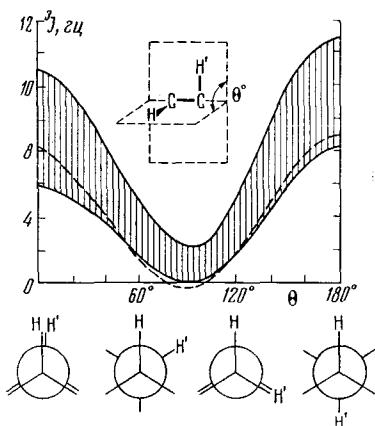


Рис. 12

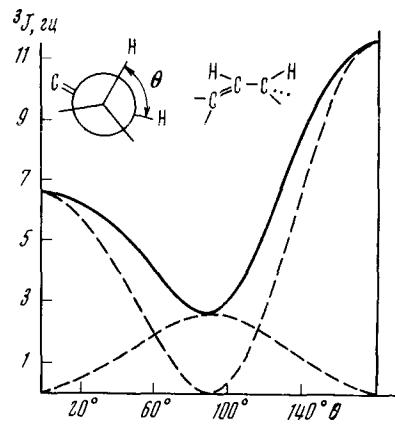


Рис. 13

Рис. 12. Зависимость вицинальной константы ${}^3J_{\text{HH}}$ от двухгранного угла θ для насыщенного фрагмента $\text{HC}-\text{CH}_2$. Пунктиром отмечена кривая, теоретически вычисленная Карплусом^{138, 141}. Заштрихованная область отвечает наиболее вероятным значениям ${}^3J_{\text{HH}}$. Ее верхней границей служит кривая для этана¹⁴⁰.

Рис. 13. Стереохимическая зависимость ${}^3J_{\text{HH}}$ для вицинального фрагмента с аллильной двойной связью¹⁴⁵. Пунктиром отмечены вклады ${}^3J_{\text{aa}}$ и ${}^3J_{\text{ae}}$.

так что принципиальной разницы между ними нет. Выбор уравнения диктуется удобством использования вида его записи. Обычно пользуются уравнениями (7) и (8).

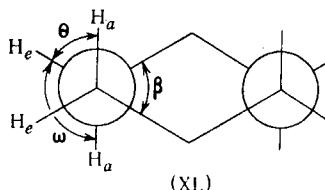
Коэффициенты уравнений (6) — (8) вычислены теоретически^{6, 136, 141}, но они, однако, существенно отличаются от экспериментальных (см. раздел III, 4). Поэтому при анализе конформационных состояний определенного ряда соединений рекомендуют определять значения коэффициентов эмпирическим путем, базируясь на модельных для данного ряда соединениях.

В качестве примера можно привести определение двухгранного угла HCCN в циклогексане. При -100° скорость конверсии «кресло — кресло» замедляется настолько, что в спектре ЯМР циклогексана (5%-ный раствор в CS_2) наблюдаются отдельные сигналы от аксиальных и экваториальных протонов. Для 1,1',2,2',3,3',4,4'-октадейтероциклогексана измерены вицинальные константы этих протонов: ${}^3J_{aa} = 13,12 \text{ Гц}$, ${}^3J_{ae} = 3,65 \text{ Гц}$ и ${}^3J_{ee} = 2,96 \text{ Гц}$ ⁷⁶ (XL). Эти данные позволили, исходя из уравнения (8) при $C = 0$, определить двухгранный угол $\text{H}_a\text{C}-\text{CH}_e$ ($\theta = 57^\circ$) при $\omega = 118^\circ$. При этом стереохимическая зависимость для циклогексана выглядит

следующим образом:

$$^3J_{\text{HH}} = 12,95 \cos^2 \theta - 0,26 \cos \theta$$

Найденное значение θ прекрасно согласуется с данными дифракции электронов для циклогексана в газовой фазе (двуугранный угол CC—CC: $\beta = 55,9^\circ$) ¹⁴².

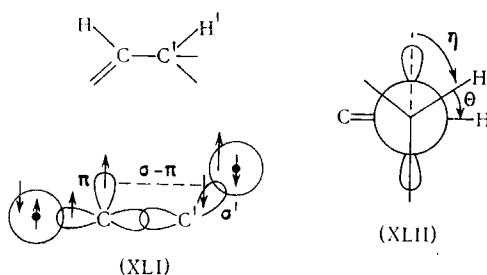


(XL)

Если нанести на график значения $^3J_{\text{HH}}$ и отвечающие им углы θ для соединений различных классов, то получится довольно широкая область (рис. 12). Такой разброс обусловлен влиянием ряда факторов электронной и геометрической структуры молекул. Эти факторы рассмотрены ниже.

При взаимодействии вицинальных протонов в системе с аллильной двойной связью $=\text{CH}-\text{CH}_2$ наряду с взаимодействием σ -орбиталей (зависящим от ориентации связей C—H) появляется дополнительный вклад от взаимодействия σ - и π -орбиталей ^{138, 143, 144} (XLI):

$$\Delta J_{\text{HH}}^{\sigma\pi} \sim K(\sigma'\pi),$$



(XLI)

который имеет положительный знак и зависит от проекционного угла η между направлением π -орбитали и связи C—H (XLII):

$$\Delta J_{\text{HH}}^{\sigma\pi} \sim \cos^2 \eta \equiv \sin^2 \theta$$

Итоговая стереохимическая зависимость для вицинального взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ фрагмента $=\text{CH}-\text{CH}_2$ имеет вид (рис. 13):

$$^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}}^{\sigma\sigma} + ^3J_{\text{HH}}^{\sigma\pi} = A \cos^2 \theta - B \cos \theta + D \sin^2 \theta \quad (10)$$

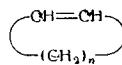
Коэффициенты определены эмпирическим путем из данных для набора соединений с фиксированной геометрией: $A=9,1 \text{ Гц}$, $B=2,5 \text{ Гц}$ и $D=2,6 \text{ Гц}$ ¹⁴⁵. Теоретически вычислено $D=3,4 \text{ Гц}$ ¹³⁸. Благодаря вкладу $^3J_{\text{HH}}^{\sigma\pi}$ эта стереохимическая зависимость плавнее аналогичной зависимости для насыщенного фрагмента $\text{HC}-\text{CH}_2$.

Значения коэффициентов в стереохимических зависимостях [уравнения (7) — (9) и (10)] существенным образом зависят от природы соединения, содержащего данный фрагмент $\text{CH}-\text{CH}_2$. Наиболее важными факторами являются геометрия фрагмента (валентный угол H—C—C и длина связи C—C), а также природа и ориентация заместителя X—CH—CH₂.

2. Влияние валентного угла H—C—C и длины связи C—C

На опыте отмечено ^{149–148} увеличение $^3J_{\text{HH}}$ для фрагмента CH=CH циклоолефинов при возрастании размера цикла (табл. 10). В этом же ряду уменьшается валентный угол H—C—C от $\sim 150^\circ$ для циклопропена

ТАБЛИЦА 10

Константа $^3J_{\text{HH}}$ в ряду циклоолефинов

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$^3J_{\text{HH}}$, Гц	1,3 ¹⁴⁹	2,87 ¹⁵⁰	5,57 ¹⁵¹	10,11 ¹⁵¹	10,8 ¹⁴⁶	10,3 ¹⁴⁶	10,7 ¹⁴⁶	10,8 ¹⁴⁶	10,7 ¹⁴⁶

и $\sim 135^\circ$ для циклобутена до нормального значения $\sim 120^\circ$. Сходная тенденция отмечена для $^3J_{\text{HH}}$ в ароматических системах. Например, в трехчленном кольце циклопропения $\leqslant 0,25$ Гц ¹⁵², в пятичленном цикле азулена 4,0 Гц ¹⁵³, в бензоле 7,54 Гц ¹⁵⁴ и в семичленном цикле азулена 9,5 и 10,3 Гц ¹⁵³. Возможно, что причиной зависимости вицинальной константы от размера цикла служит ряд факторов, включающий гибридизацию атомов углерода, степень напряженности цикла и геометрические параметры фрагмента CH=CH. Рассматриваемую тенденцию можно ¹⁵⁵ представить в виде зависимости $^3J_{\text{HH}}$ от валентного угла C—CH=CH (рис. 14), который для ряда соединений определен рентгеноструктурным анализом.

Наблюдаемая зависимость $^3J_{\text{HH}}$ от валентного угла обоснована теоретическими расчетами ^{27, 141, 161}. При возрастании размера цикла сокращается расстояние между атомами водорода и, следовательно, увеличивается вклад канонических структур (XXXIII) и (XXXIV), что приводит к возрастанию вицинальной константы. Теоретически вычисленные значения ¹⁴¹ 2,1 Гц для угла H—C—C 130°, 6,1 Гц для 120° и 16,0 Гц для 110°, однако лишь качественно согласуются с экспериментальными данными. Метод молекулярных орбиталей дает менее критичную последовательность 2,4; 5,7 и 10,1 Гц, соответственно ²⁷ (см. пунктирную кривую на рис. 14).

Теоретически также показано ¹⁴¹, что вицинальная константа для этиленового фрагмента CH=CH (*цик*) уменьшается с ростом длины R (Å) связи C=C:

$$^3J_{\text{цикHH}} = J_0 [1 - 2,9(R - 1,35)] \quad (11)$$

где J_0 — константа взаимодействия при $R = 1,35$ Å.

Экспериментальные данные для карбоциклических молекул (циклогексен, 1,3-циклогексадиен, 1,2-дигидрофталинов, бензол и конденсированные ароматические соединения) дают также линейное соотношение ¹⁵¹:

$$^3J_{\text{цик}} = -36,40R + 58,46$$

которое достаточно хорошо согласуется с теоретическим уравнением (11): отношение констант для длины связи 1,35 и 1,45 Å равно 1,63, тогда как из уравнения (11) следует 1,41. Для соединений типа R(CH=CH)_nCH=R' с транс-конфигурацией двойных связей найдено ¹⁶²:

$$^3J_{\text{трансHH}} = -81,85R + 127,86$$

что дает отношение ${}^3J_{1.35\text{ \AA}}/{}^3J_{1.45\text{ \AA}} = 1,84$, также удовлетворительно соглашающееся с теорией.

Следует отметить, что константы ${}^3J_{\text{HH}}$ в указанных рядах соединений^{151, 161}, а также в ряду ароматических соединений^{163, 164}, включающем заряженные пятичленные циклы¹⁶⁵, линейно коррелируют с порядком связи $\text{C}=\text{C}$, вычисленном простым методом Хюккеля.

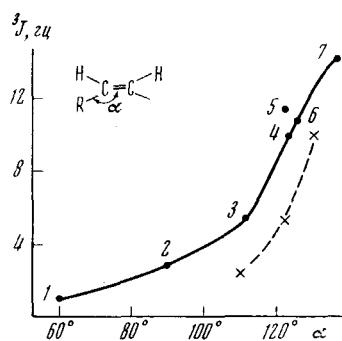


Рис. 14

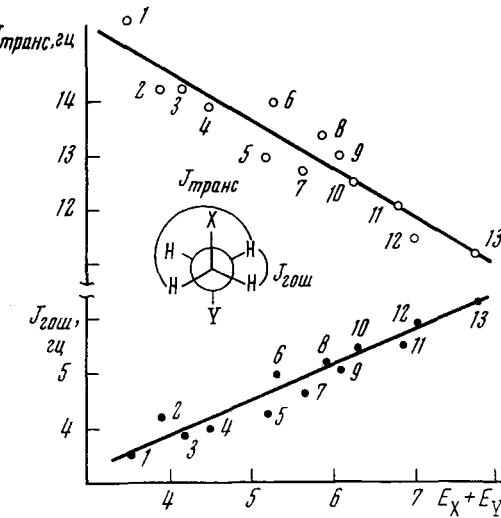
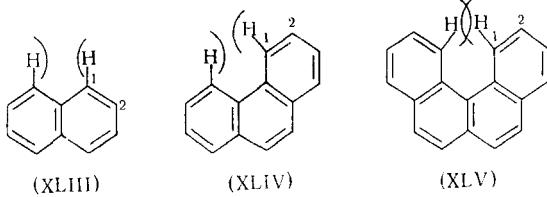


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость вицинальной константы ${}^3J_{\text{цис}}$ олефинового фрагмента от валентного угла α ¹⁵⁵. Экспериментальные точки: 1 — циклопропен¹⁴⁹, 2 — циклобутен¹⁵⁰, 3 — циклопентен¹⁵¹, 4 — циклогексен¹⁵¹, 5 — этилен¹⁹, 6 — цис-2-бутен¹⁵⁶, 7 — цис-дигидро-бутилэтилен¹⁵⁵. Рентгенографические данные для 3—7 см.^{157—160}. Пунктирная кривая отвечает теоретическому расчету²⁷.

Рис. 15. Зависимость вицинальных констант для транс-изомера 1,2-дизамещенных этанов от электроотрицательности заместителей¹⁸⁵. Заместители X, Y: 1 — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Li; 2 — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, MgR_2 ; 3 — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, AlR_3 ; 4 — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 5 — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 6 — I, I; 7 — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$; 8 — Br, Br; 9 — Cl, Br; 10 — Cl, Cl; 11 — F, Br; 12 — F, Cl; 13 — F, F. Данные для 1, 3 и 4 см.¹⁷⁹, для 2 см.¹⁸⁰ и для 5—13 см.¹⁸⁵.

При пространственном сближении вицинальных протонов в ряде конденсированных ароматических молекул наблюдается отклонение ${}^3J_{\text{HH}}$ от линейного соответствия с длиной и порядком связи¹⁵¹.



Эффект стерического сжатия приводит к возрастанию констант ${}^3J_{1,2}$ на 0,08 Гц для нафталина (XLIII), 0,30 Гц для фенантрена (XLIV) и 0,50 Гц для бензо[с]фенантрена (XLV). Предполагается, что причиной отклонений служит искажение геометрии молекул, в первую очередь уменьшение валентного угла $\text{H}-\text{C}_1=\text{C}_2$ ¹⁵¹.

3. Влияние электроотрицательности заместителей

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что константа ${}^3J_{\text{HH}}$ для фрагмента $\text{X}-\text{CH}-\text{CH}_3$, как правило, уменьшается при возрастании электроотрицательности заместителя X (табл. 11 и 12).

ТАБЛИЦА 11

Влияние α -заместителя X на вицинальную константу ${}^3J_{\text{HH}}$, Гц

X	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	Ссылки на литературу	$\text{CH}_2=\text{CHX}$			
			$\text{транс-Н}-\text{Н}$	ссылки на литературу	$\text{цис-Н}-\text{Н}$	ссылки на литературу
Li	8,90	167	23,9	96	19,3	96
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	8,0	168	20,2	97	14,6	97
$\text{H}({}^3J_0)$	8,0	38	19,1	38	11,5	38
CH_2R	7,53*	169	16,8**	98	10,0**	98
SCH_3	7,42	170	16,4	100,101	10,3	100,101
I	7,45	169	15,9	53	8,0	53
Br	7,33	169	15,0	53	7,2	53
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	7,13	169	16,1	99	9,4	99
Cl	7,23	169	14,8	53	6,9	53
OC_2H_5	6,97	169	14,5	100	7,0	100
F	6,9	171	12,6	53	4,6	53
$\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$	5,2	172	—	—	—	—
$\text{N}^+(\text{CH}_2\text{R})_3$	7,4**	173	15,0*	102	8,5*	102
$\text{O}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	4,7	174	—	—	—	—
k эксперимент	-0,09	41	-0,17	41,99	-0,34	41,99
расчет ¹⁴¹	-0,07		-0,25		-0,60	

* $\text{R}=\text{CH}_3$; ** $\text{R}=\text{H}$.

Установлено ^{41, 42, 99, 166}, что эта зависимость, как правило, описывается аддитивным уравнением:

$${}^3J_{\text{HH}} = {}^3J_0 \left(1 + k \sum_i \Delta E_{\text{X}_i} \right) \quad (12)$$

где 3J_0 — константа взаимодействия для незамещенного фрагмента ($\text{X}=\text{H}$), k — коэффициент, зависящий от класса соединений (обычно $k < 0$), $\Delta E_{\text{X}}=E_{\text{X}}-E_{\text{H}}$ разность электроотрицательности первого атома заместителя и водорода. Коэффициенты k , найденные экспериментально для замещенных этанов и этиленов * (табл. 11), удовлетворительно совпадают с вычисленными теоретически ¹⁴¹ методом валентных связей с учетом ионных структур ^{175, 176}. Зависимость ${}^3J_{\text{HH}}$ от заместителя используют для определения взаимного влияния электроотрицательности групп в дизамещенных этиленах ¹⁷⁷.

Обращает на себя внимание, что электроотрицательность заместителя в этиленовом фрагменте влияет на константу ${}^3J_{\text{HH}}$ для *цис*-протонов сильнее, чем для *транс*-протонов. Влияние ориентации заместителя X следует учитывать также для насыщенных фрагментов $\text{X}-\text{CH}-\text{CH}_3$ ¹⁷⁸,

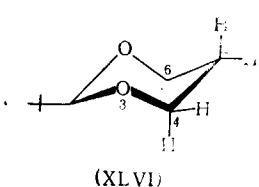
* На основе набора дизамещенных этиленов $\text{XCH}=\text{CHY}$ с более широким диапазоном электроотрицательности заместителей найдены ⁷¹ нелинейные зависимости типа соотношения (4):

$${}^3J_{\text{цис}} = 91,2 / (E_{\text{X}} + E_{\text{Y}}) - 9,7$$

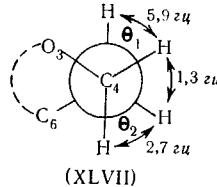
$${}^3J_{\text{транс}} = 75,0 / (E_{\text{X}} + E_{\text{Y}}) + 0,3$$

иначе можно прийти к ошибочным выводам относительно конформации соединения.

Рассмотрим пример такого влияния. Для 2-трит.-бутил-1,3-диоксана (XLVI) двугранные углы θ_1 и θ_2 фрагмента C_4-C_5 (XLVII), а так-



(XLVI)



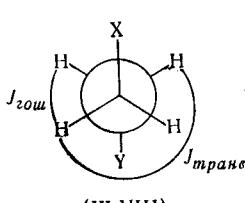
(XLVII)

же C_5-C_6 должны быть одинаковыми (независимо от искажений конформации цикла) вследствие их симметричного расположения относи-

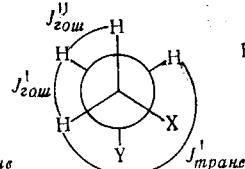
тельно плоскости симметрии кольца. Различные значения $^3J_{\text{HH}}$, отвечающие этим двугранным углам (5,9 и 2,7 гц⁸⁵), обусловлены ориентационным влиянием электроотрицательности атомов O_3 и C_6 . Протоны, которым отвечают θ_1 и $^3J_{\text{HH}}=5,9$ гц, имеют в *транс*-положении атомы Н и С (атом О находится в *гоп*-положении). Протоны с θ_2 и $^3J_{\text{HH}}=2,7$ гц — атом Н и более электроотрицательный, чем углерод атом О (атом С — в *гоп*-положении). Еще более низкое значение $^3J_{\text{HH}}=1,3$ гц отвечает протонам, имеющим в *транс*-положении атомы С и О.

Систематическое исследование ориентационного влияния заместителей на вицинальные константы проведено для 1,2-дизамещенных этанов XCH_2CH_2Y ¹⁷⁹⁻¹⁸⁶. Специальная методика обработки зависимос-

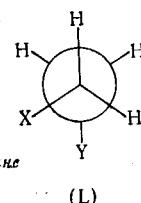
ти наблюдаемых констант, которые являются усредненными по вращательным состояниям (XLVIII) — (L), от полярности среды позволяет определить константы $J_{\text{транс}}$ и $J_{\text{гоп}}$ в *транс*-изомере (XLVIII) и констан-



(XLVIII)



(XLIX)



(L)

ты $J_{\text{гоп}}'$ и $J_{\text{гоп}}''+J_{\text{транс}}'$ в *гоп*-изомерах (XLIX) и (L)^{181, 185}. На рис. 15 приведены зависимости $J_{\text{транс}}$ и $J_{\text{гоп}}$ *транс*-изомеров от суммарной электроотрицательности заместителей X и Y. В согласии с теоретическими расчетами¹⁴¹ константа $J_{\text{транс}}$ уменьшается с ростом E_X и E_Y ¹⁸⁵:

$$J_{\text{транс}} = 14,28 [1 - 0,062 (\Delta E_X + \Delta E_Y)] \quad (13)$$

Однако $J_{\text{гоп}}$ возрастает при увеличении электроотрицательности ($k > 0$):

$$J_{\text{гоп}} = 3,99 [1 + 0,16 (\Delta E_X + \Delta E_Y)], \quad (14)$$

что противоречит теоретическим предсказаниям. Таким же образом ведет себя константа J_{ee} в транс-1,2-дизамещенных 4-трет.-бутилциклогексанах¹⁸⁷, которая отвечает той же ориентации относительно заместителей, что и $J_{\text{гоп}}$ в 1,2-дизамещенных этанах.

Коэффициенты J_0 в соотношениях (13) и (14) можно принять как $J_{\text{транс}}$ и $J_{\text{гоп}}$ в незамещенном этане, если полагать, что в транс-изомере двугранные углы H—C—C—H не искажены под влиянием заместителей. Для гоп-изомеров, в согласии с теорией, наблюдается уменьшение констант с ростом $E_X + E_Y$ ¹⁸⁵.

$$J'_{\text{гоп}} = 4,99 [1 - 0,24 (\Delta E_X + \Delta E_Y)], \quad (15)$$

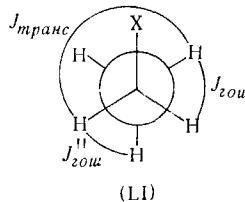
$$J''_{\text{гоп}} = 4,45 [1 - 0,32 (\Delta E_X + \Delta E_Y)], \quad (16)$$

$$J'_{\text{транс}} = 13,95 [1 - 0,043 (\Delta E_X + \Delta E_Y)]. \quad (17)$$

Весьма возможно, что несоответствие коэффициентов J_0 для транс- и гоп-ориентированных протонов в соотношениях для транс- и гоп-изомеров [уравнения (13)–(17)] указывает на различие двугранных углов, которое может быть обусловлено, в частности, стерическим и электростатическим взаимодействием заместителей в гоп-изомере. Кроме того, определенную роль может играть изменение длины связей C—H и C—C, а также валентных углов H—C—C под влиянием заместителей.

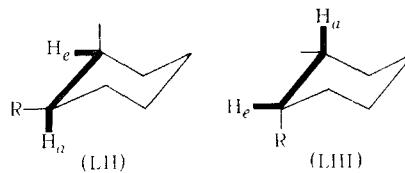
Тем не менее, коэффициенты $J_0 = 7,9 \text{ гц}$ и $k = -0,074$ для усредненной вицинальной константы $\langle J \rangle$ монозамещенных этанов (LI), вычисленные по уравнению,

$$\langle J \rangle = (1/3) (J_{\text{транс}} + J_{\text{гоп}} + J''_{\text{гоп}})$$



и соотношениям (13), (14) и (16), удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (табл. 11).

Следует полагать, что именно ориентационный эффект заместителя несет ответственность за наблюдалось для шестичленных циклов (циклогексаны^{178, 187}, стероиды¹⁸⁸) неравенство ${}^3J_{ae} > {}^3J_{ea}$ для вицинальных констант с одинаковым двугранным углом $\theta \approx 60^\circ$. Например, в ряду 5 β -стеноидов с З α -гидроксильной или ацетатной группой (занимающей экваториальное положение) наблюдается $J_{ae} \approx 5,5 \text{ гц}$ (LII), а в ряду 5 α -стеноидов



роидов с З α -гидроксильной или ацетатной группой (занимающей экваториальное положение) наблюдается $J_{ae} \approx 5,5 \text{ гц}$ (LII), а в ряду 5 α -стеноидов

дов с β -заместителем (аксиальное положение) найдено $J_{ea} \sim 2,5 - 3,2$ гц (LIII)¹⁸⁹. В первом случае электроотрицательный заместитель находится в *госи*-ориентации относительно вицинального протона H_e и практически не влияет на $^3J_{\text{HH}}$. Во втором случае заместитель занимает *транс*-положение к протону H_a и поэтому появляется существенное влияние электроотрицательности заместителя.

Угловую зависимость $^3J_{\text{HH}}$ от ориентации заместителя удобно представить в виде схематической зависимости коэффициента k в уравнении (12) от двугранного угла ξ между заместителем X и одним из протонов (рис. 16). Наиболее сильное влияние заместителя следует ожидать при затененном и *транс*-расположении связей C—X и C—H.

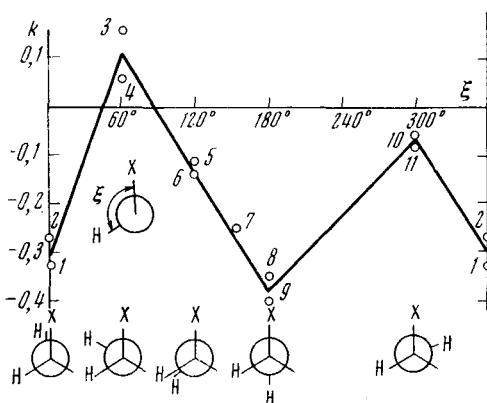


Рис. 16. Зависимость эффекта электроотрицательности (k) заместителя X на константу $^3J_{\text{HH}}$ от ориентации X относительно взаимодействующих протонов фрагмента X—CH₂—CH₃. 1 и 6 — гексахлорбцикло[2,2,1]гептены¹⁸⁹ ($\theta \approx 120$ и 0°); 2 и 7 — циклопропаны¹⁹⁰ ($\theta \approx 147$ и 0°); 3 и 10 — трансизомеры 1,2-дизамещенных этанов¹⁸⁵ ($\theta \approx 60$ и 180°); 4 и 8 — *транс*- и *цикло*-1,2-дизамещенные 4-трет.-бутилциклогексаны¹⁸⁷ ($\theta \approx 60$ и 180°); 5 — бицикло[2,2,1]гептены¹⁹¹ ($\theta \approx 120^\circ$); 9 и 11 — 6 β - и ба-замещенные 5 α холестан-7-оны¹⁹² ($\theta \approx 60$ и 180°)

Другой вид ориентационной зависимости предложен¹⁹³ на основании эмпирической обработки большого числа экспериментальных данных для фрагментов типа $X_1X_2\text{CH}_2\text{—CHX}_3\text{X}_4$:

$$^3J_{\text{HH}} = 11,3 \cos^2 \theta - 2,5 \cos \theta + 1,8 - \left(0,4 + 1,2 \cos^2 \frac{3}{2} \theta \right) \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{1}{i} \Delta E_{X_i}.$$

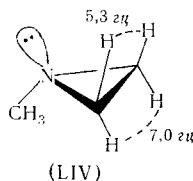
Соответствующий перерасчет показывает, что это уравнение дает существенно отличающийся результат от графика $k \sim f(\xi)$, представленного на рис. 16. Несомненно, что ориентационное влияние заместителя на вицинальную константу H—H требует дальнейшего детального как экспериментального, так и теоретического изучения.

Дополнительным усложнением при анализе влияния электроотрицательности заместителя на вицинальную константу служит то обстоятельство, что заместители, как правило, не обладают аксиальной симметрией. Особенно существенна ориентация связи C—X для заместителей, имеющих неподеленную пару электронов. В частности, $^3J_{\text{HH}}$ в ряду пятичленных гетероциклов при X=S и O, а также $^3J_{\text{транс}}$ в ряду четырехчленных циклов имеют высокие значения, вместо ожидаемых низких значений (табл. 13), тогда как для трехчленных гетероциклов отмечается обычная тенденция уменьшения $^3J_{\text{HH}}$ при возрастании электроотрицательности атома X. Предполагают^{85, 198}, что неподеленная пара электронов гетероатома вносит положительный вклад в константу $^3J_{\text{HH}}$, который достигает +2,3 гц⁸⁵ при транс-ориентации связи C—H и оси атомной орбитали неподеленной пары. Наглядной иллюстрацией может служить более высокая константа $^3J_{\text{цикло}}$ для протонов в *цикло*-ориентации к заместителю в N-метилэтиленимине (LIV) по сравнению с $^3J_{\text{цикло}}$ для протонов в *транс*-ориентации к N—CH₃⁶⁴. В первом случае неподелен-

ТАБЛИЦА 13

X	CH_2	Ссылки на литературу	$\text{C}=\text{O}$	Ссылки на литературу	S	Ссылки на литературу	NH	Ссылки на литературу	O	Ссылки на литературу	
	$J_{\text{цис}}$ $J_{\text{транс}}$	8,98 5,57	55 55	— —		7,15 5,65	63 63	6,3 3,8	63 63	4,45 3,08	63 63
	$J_{\text{цис}}$ $J_{\text{транс}}$	10,4 4,9	194 194	10,4 6,4	70 70	8,93 6,27	195 195	— —	8,65 6,87	196 196	
	$J_{\text{цис}}$ $J_{\text{транс}}$	7,4 4,6	197,198 197,198	7,2 2,2	197,198 197,198	10,0 7,5	199 199	8,83 8,85	199 199	10,7 8,3	197,198 197,198

ная пара атома азота занимает трансOIDное положение к связям C—H взаимодействующих протонов.



Ориентационный эффект заместителя создает существенные трудности при использовании вицинальных констант H—H для изучения процессов конформационного равновесия^{200*}. Даже построение кривой Карплуса для данного класса соединений не дает желаемой точности в определении статистического веса конформеров по усредненной константе 3J в условиях быстрого равновесия²⁰⁴.

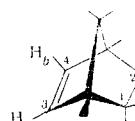
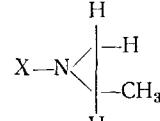
Имеются определенные сведения, что знак эффекта электроотрицательности альтернирует по мере возрастания числа химических связей между заместителем и фрагментом с вицинальными протонами²⁰⁵. В цепи $\text{XC}_1\text{H}-\text{C}_2\text{H}-\text{C}_3\text{H}-\text{C}_4\text{H}$ вицинальная константа ${}^3J_{12}$ уменьшается с ростом электроотрицательности заместителя X ($k < 0$ см. выше), константа ${}^3J_{23}$ — увеличивается ($k > 0$), а ${}^3J_{34}$ — снова уменьшается. Ряд примеров приведен в табл. 14. Следует отметить, что величина эффекта сильно затухает при удалении заместителя. Например, для константы взаимодействия орто-протонов монозамещенных бензолов²¹² найдено:

$${}^3J_{23} \equiv {}^3J_{\text{орто}} = 7,56(1 + 0,065 \Delta E_X),$$

где значение k в 5 раз меньше, чем для *цис*-протонов монозамещенных этиленов (табл. 11). Для того, чтобы обнаружить ожидаемые изменения ${}^3J_{34}$, требуется весьма высокая точность измерения.

* При отсутствии конформационных переходов или равенстве энергетических параметров конформаций, по которым происходит усреднение ${}^3J_{\text{ши}}$, температура очень слабо влияет на вицинальную константу^{46, 48, 52–54}. Природа растворителя может служить причиной изменения ${}^3J_{\text{ши}}$ для полярных молекул^{201–203}, но, как правило, это влияние значительно слабее, чем на геминальную константу H—H¹²¹.

ТАБЛИЦА 14
Влияние заместителей на вицинальные константы в цепи $\text{XC}_1\text{H}-\text{C}_2\text{H}-\text{C}_3\text{H}$

$\text{XC}_{(1)}=\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}\text{H}_3$	$J_{12}^{\text{транс}}$	J_{23}	$\text{XC}_{(1)}\text{H}_2\text{C}_{(2)}\text{H}=\text{C}_{(3)}\text{H}_2$	J_{12}	$J_{23}^{\text{цис}}$	$J_{23}^{\text{транс}}$
Li 206	22,2	4,2	H 98	6,4	10,02	16,81
Ge(CH ₃) ₃ 207	19,2	4,8	CH ₃ 98	6,22	10,32	17,23
Si(CH ₃) ₃ 207	18,6	5,4	Cl 213	6,46	10,11	16,92
H 98	16,81	6,4	F 214	5,31	10,64	17,21
Br 208	13,5	6,8				
Cl 208	13,2	6,9				
F 208	11,1	7,0				
$\text{XC}_{(1)}\text{H}_2\text{C}_{(2)}\text{H}_2\text{C}_{(3)}\text{H}_3$	J_{12}	J_{23}				
H 209	7,35	7,35		$J_{12}(c)$	$J_{34}(b)$	
Cl 210	6,3	7,4				
NO ₂ 210	6,8	7,5				
NO ₃ 210	6,5	7,6				
	J_{23}	J_{34}				
H 154	7,54	7,54		J_{22}'	$J_{22}'^{\text{транс}}$	J_{23}
CH ₃ 211	7,68	7,48				
Cl 212	8,05	7,46				
Br 212	8,01	7,42				
OCH ₃ 212	8,33	7,37				
Si(C ₂ H ₅) ₃ 215				4,2	2,2	5,0
H 216				5,6	3,2	5,2
SO ₂ C ₆ H ₅ 217				7,2	4,5	5,5
Br 215				7,4	5,5	6,0

4. Теоретические расчеты ${}^3J_{\text{HH}}$

Полный априорный расчет⁶ вицинальных констант проведен как методом валентных связей^{136, 138, 141, 175, 176, 218}, так и молекулярных орбиталей^{25–27, 29–33, 35, 219, 220}. Вычисленные значения, однако, лишь качественно соответствуют экспериментальным (табл. 15). Трудности, встречающиеся в расчетах, носят общий характер для квантовохимической теории сложных химических соединений. В первую очередь это приближенность математических выражений для физических величин и низкая точность оценки параметров, входящих в уравнения.

По-видимому, перспективен полуэмпирический подход. При наличии уравнения, правильно описывающего качественную сторону спин-спинового взаимодействия (например, стереохимическая зависимость), можно на основании экспериментальных данных определить значения ряда параметров (например, интегралов перекрывания, обменных интегралов, средних энергий возбуждения) теоретических уравнений. Найденными значениями можно пользоваться для вычисления других констант взаимодействия или применять их в других областях квантово-химических расчетов. В частности, константы спин-спинового взаимодействия могут служить основой для расчетов вклада механизма спин-поляризации в

ТАБЛИЦА 15

Сравнение экспериментальных констант ${}^3J_{\text{HH}}$ (гц) взаимодействия вицинальных протонов и вычисленных методов валентных связей (ВС), молекулярных орбиталей без учета перекрывания (МО), с учетом перекрывания (МО-П), с учетом делокализации (МО-Д), методом самосогласованного поля при полном и частичном пренебрежении дифференциальным перекрыванием (CNDO и INDO)

Соединение	${}^3J_{\text{HH}}$	Эксперимент	ВС ¹³⁶ , 111	МО ²⁵	МО-П ¹²⁴	МО-Д ²⁷	CNDO ²⁸	INDO ²⁸
Этан	$\langle J \rangle$	$8,0 \pm 0,2$ ³⁸	4,3	5,5	5,2	5,8	6,76	8,38
	$J_{180^\circ}/J_{60^\circ}$	3,3	5,4	2,9	6,6	6,0	6,35	5,73
	$J_{\text{цис}} 0^\circ$	13,0 ^a	8,2	11,7	7,8	10,3	11,61	14,89
	$J_{\text{транс}} 180^\circ$	15,0 ^a	9,2	9,8	11,9	13,1	15,43	18,63
	$J_{\text{экс}} 60^\circ$	4,5 ^a	1,7	3,4	1,8	2,2	2,43	3,25
	A^b	12,0	9,0	10,8	9,6	11,7	13,52	16,76
Этилен	B^b	1,0	0,5	1,0	2,1	1,4	1,91	1,87
	C^b	2,0	-0,3	~0,0	0,2	0,0	~0,0	~0,0
	$J_{\text{цис}}$	$11,6 \pm 0,1$ ³⁸	7,6 ^b	8,2 ^b	7,4 ^b	7,2 ^b	8,04	9,31 ^c
Ацетилен	$J_{\text{транс}}$	$19,1 \pm 0,1$ ³⁸	13,4 ^b	11,8 ^b	18,3 ^b	17,9 ^b	19,50	25,15 ^c
	$J_{\text{транс}}/J_{\text{цис}}$	$1,65 \pm 0,02$	1,77	1,44	2,48	2,49	2,40	2,70
Ацетилен	${}^3J_{\text{HH}}$	$9,5 \pm 0,1$ ³⁸	11,6	6,5 ^b	4 ^b 4 ^b	8,9 ^b	6,55	10,99
Бензол	${}^3J_{\text{HH}}$	$7,54 \pm 0,04$ ¹⁵⁴	—	—	7,24	7,6	7,55	8,45

^a Найдено для 1,2-дизамещенных этанов с учетом эффекта электроотрицательности заместителей¹⁴⁰.

^b Значения коэффициентов уравнения (8).

^c С учетом вклада π -системы для этана 1,5 гц и ацетилена 4,6 гц ¹³⁸.

^d Полным методом самосогласованного поля найдено $J_{\text{цис}} = 9,6$ гц и $J_{\text{транс}} = 20,1$ гц ³².

постоянную сверхтонкой структуры спектров ЭПР^{13–17}, а также реакционной способности соединений в реакциях отрыва²²¹ и бимолекулярных нуклеофильных реакциях²²².

5. Вицинальное взаимодействие в гетероатомных фрагментах

Экспериментальные данные показывают, что при передаче вицинального взаимодействия через гетероатом (H—X—C—H) знак константы ${}^3J_{\text{HH}}$ сохраняется (табл. 16 и 17). Вероятно, что рассмотренные выше свойства вицинального взаимодействия для фрагмента HC—CH остаются в силе (по крайней мере, качественно) для гетероатомного фрагмента HX—CH. В частности, сохраняется более высокое значение для транс-конфигурации H—H по сравнению с цис-конфигурацией (табл. 16).

Особенное значение для конформационного анализа имеет зависимость вицинальной константы HX—CH от двугранного угла.

Для пептидного фрагмента CONH—C $^\alpha$ HRR' такая зависимость выведена путем анализа данных для дипептидов с транс-амидной связью^{240–244}. Поскольку связь N—CO обладает частично двойным характером, то следует ожидать вклад в ${}^3J_{\text{HHCH}}$ от π -орбитали атома азота. Поэтому в основу анализа было положено уравнение (10). Коэффициенты этого уравнения выбраны положительными, так как известно, что ${}^3J_{\text{HHCH}}$ в амидных фрагментах имеет положительный знак¹³⁵. Поскольку

ТАБЛИЦА 16

Вицинальные константы ${}^3J_{\text{HH}}$ для транс- и цис-конфигурации в гетероатомных фрагментах

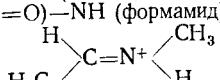
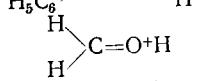
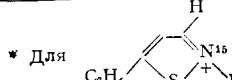
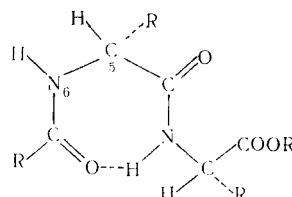
Фрагмент	Ссылки на литературу	${}^3J_{\text{транс}}$	${}^3J_{\text{цис}}$
HC=CH (этилен)	38	+19,1	+11,5
HC(=O)-NH (формамид)	135	+13,4	+1,7
	223	17,4	(4,2)*
	224	19,0	9,0
H ₂ P-PH ₂	128, 129	+10,5	+6,8
	см. ²²⁵ .		

ТАБЛИЦА 17

Вицинальные константы ${}^3J_{\text{HH}}$ усредненные по вращательным состояниям для гетероатомных фрагментов с простой связью X—Y

Фрагмент	Соединение	$\langle {}^3J \rangle$	Ссылки на литературу	Фрагмент	Соединение	$\langle {}^3J \rangle$	Ссылки на литературу
H—C—C—H	CH ₃ CH ₃	+8,0	38	H—Si—P—H	H ₃ SiPH ₂	5,1	236
H—C—P—H	CH ₃ PH ₂	+8,2	226, 227	H—Si—As—H	H ₃ SiAsH ₂	5,1	236
H—C—S—H	CH ₃ SH	+7,45	170	H—Ge—P—H	H ₃ GePH ₂	4,8	236
H—C—P ⁺ —H	(CH ₃) ₃ P ⁺ H	5,48	228	H—Ge—As—H	H ₃ GeAsH ₂	4,8	236
H—C—N ⁺ —H	(CH ₃) ₃ N ⁺ H	5,15	229	H—Ge—Ge—H	H ₃ GeGeH ₂ (CH ₃)	3,9	237
H—C—O—H	CH ₃ OH	+5,08	230	H—Si—Si—H	H ₃ SiSiH ₃	4,0	238
H—C—O ⁺ —H	CH ₃ O ⁺ H ₂	3,6	231	H—C—CH=C	CH ₃ CH=CH ₂	+6,40	98
H—C—Ge—H	CH ₃ GeH ₃	+4,22	133	H—C—CH=O	CH ₃ CHO	+2,83	48
H—C—Si—H	CH ₃ SiH ₃	+4,68	232, 233	H—C—CH=O ⁺	CH ₃ CH=O ⁺ H	3,5	239
H—C—Sn—H	CH ₃ SnH ₃	+2,7	233, 234	H—C—NH ^{...}	CH ₃ NHCH(=O)	+4,9	135
H—C—Pb—H	(CH ₃) ₃ PbH	-1,47	234	H—C—N ⁺ H=	CH ₃ N ⁺ H=C(CH ₃) ₂	5,0	223
H—B . . . P—H	H ₃ B . . . PH ₃	8,0	235				

имеется указание, что ${}^3J_{\text{NHCN}}$ в замещенных N-метиланилинах уменьшается с ростом электроотрицательности заместителя в кольце²⁴⁵, то учет



(I.V)

эффекта заместителя при C^α проводился по соотношению (12). Коэффициент k выбран —0,1 на основании экспериментальных данных для этанов (табл. 11 и²⁴⁶). Вследствие планарности группы $\text{>} \text{N}-\text{C}=\text{O}$ в данном случае нет оснований ожидать ориентационного эффекта заместителей R и R' (см. раздел III, 3). Данные ИК-спектроскопии показывают,

что молекулы дипептидов в неполярной среде находятся преимущественно в свернутой форме (LV)^{246, 248}, что существенно ограничивает диапазон допустимых двугранных углов для фрагмента N₆H—C₅H. Вращательные состояния этой связи рассмотрены для двух моделей, привлекая значение усредненной по двугранным углам константы (N-метилформамид, табл. 17). Модель с дискретными углами $\theta = 0, 60, 120, 240$ и 300° привела к следующим областям разрешенных значений (в $\text{g}_\text{ц}$) коэффициентов уравнения (8):

$$8,0 \leq A \leq 9,8; 0,0 \leq B \leq (A - 8,0) \text{ и } C = 9,8 - A.$$

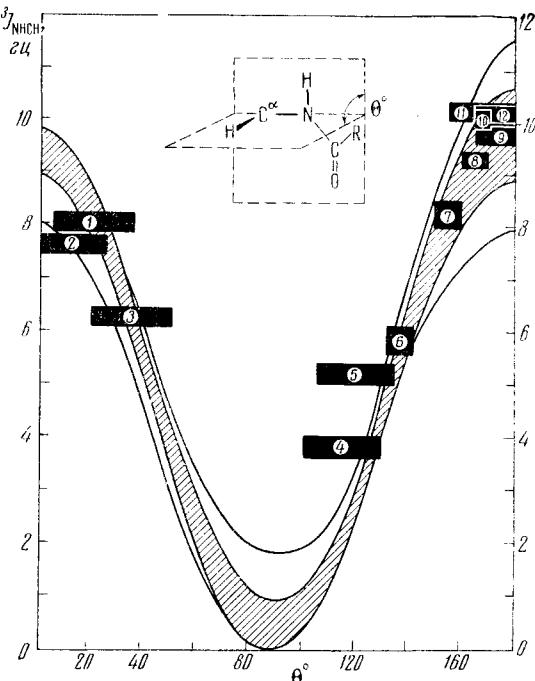
Эти данные дают область стереохимической зависимости ${}^3J_{\text{NHCH}}$ от угла θ , ограниченную крайними кривыми на рис. 17. Средние значения для этой области аппроксимируются уравнением^{240, 241}:

$${}^3J_{\text{NHCH}} = 9,4 \cos^2 \theta - 0,5 \cos \theta + 0,9 \sin^2 \theta \quad (18)$$

Модель свободного вращения с учетом максимальных значений констант ${}^3J_{\text{NHCH}}$ для угла $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ (6-дигидроурацил 8,9 $\text{g}_\text{ц}$ ²⁵⁴ и валиномицин 8,0 $\text{g}_\text{ц}$ ²⁵⁰) дала более узкие области значений коэффициентов

$$8,9 \leq A \leq 9,8; 0 \leq B \leq (A - 8,9) \text{ и } C = 9,8 - A$$

Рис. 17. Стереохимическая зависимость вицинальной константы пептидного фрагмента NH—CH от двугранного угла θ ^{240—244}. Крайние кривые ограничивают область, вычисленную по модели дискретного вращения. Заштрихованная область отвечает модели свободного вращания. Зачеркнутые прямоугольники обозначают экспериментальные данные для аминокислотных остатков: 1 — D-Val валиномицина в неполярной среде²⁴⁹, 2 — L-Val валиномицина в полярной среде^{249, 250}, 3 — L-Val валиномицина в неполярной среде²⁴⁹, 4 — D-Phe грамицидина S в полярной среде²⁵¹, 5 — L- и D-Val линомицина в комплексе с K⁺^{249, 250}, 6, 7, 8 — L-Org_{1,2,3} альмохрома A в воде²⁵² (рентгеноструктурный анализ феррихрома A)²⁵³, 9 — L-Org₁ грамицидина S в полярной среде²⁵¹, 10 — D-Val валиномицина в полярной среде^{249, 250}, 11 и 12 — L-Val и L-Leu грамицидина S в полярной среде²⁵¹



которым отвечает заштрихованный участок на рис. 17. Уравнение, отвечающее средним значениям этой области, имеет вид²⁴²:

$${}^3J_{\text{NHCH}} = 9,6 \cos^2 \theta - 0,3 \cos \theta + 0,5 \sin^2 \theta \quad (19)$$

Сравнение уравнений (18) и (19) показывает, что результат практически не зависит от выбора модели вращения относительно пептидной связи N—C^α.

Стереохимическая зависимость $^3J_{\text{NHCN}}(\theta)$ легла в основу конформационного анализа пептидных и депептидных соединений^{240–244, 255–258}. Двугранный угол θ определяет вращательное состояние связи $\text{N}—\text{C}^\alpha$, одной из двух простых связей пептидного фрагмента $—\text{CON}—\text{C}^\alpha—\text{CO}—$. Для перевода угла θ в конвенционный угол φ^{259} для связи $\text{N}—\text{C}^\alpha$ служат соотношения:

$$\begin{aligned} \text{для } L\text{-аминокислотных остатков } \varphi &= 240 \pm 0 \\ \text{для } D\text{-аминокислотных остатков } \varphi &= 120 \pm 0. \end{aligned}$$

Найденные на основании зависимости $^3J_{\text{NHCN}}(\theta)$ предпочтительные вращательные состояния послужили основой для установления конформации в растворе таких важных биологически активных соединений пептидной и депептидной природы как валиномицин^{249, 250, 258}, энниатин В^{258, 260}, грамицидин S^{251, 258}, антаманид^{258, 261}, актиномицин D²⁶², окситоцин²⁶³, алюмохром А²⁵², субстраты α -химотрипсина²⁶⁴, а также

комpleксы валиномицина и энниатина В с катионами щелочных металлов. Данные для валиномицина, грамицидина S и алюмохрома А, которые надежно подтверждаются данными других методов, в частности теоретического конформационного и рентгеноструктурного анализа нанесены на рис. 17.

В качестве примера изучения конформации циклических антибиотиков можно привести

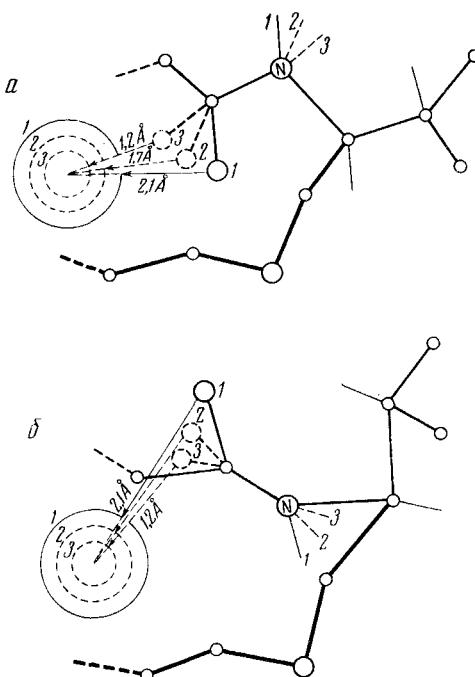
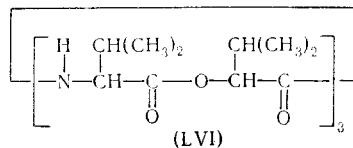


Рис. 18. Влияние размера комплексующегося кationsа на ориентацию амидной группы (три-N-дезметил)-энниатина В в конформациях P_1 (a) и P_2 (б)



установление конформации аналога энниатина В—(три-N-дезметил)-энниатина В (LVI) при комплексообразовании с катионами щелочных металлов²⁶⁰. Из рассмотрения молекулярных моделей было найдено, что комплексообразование может происходить при

вхождении катиона внутрь полости двух конформаций P_1 и P_2 . При возрастании диаметра катиона следует ожидать увеличение размера внутренней полости, которая образована карбонильными группами, участвующими в ион-дипольном взаимодействии с катионами (рис. 18). Очевидно, что эффективный размер полости при данном размере цикла определяется ориентацией карбонильных групп. В комплексе с катионом меньшего диаметра карбонильный кислород должен быть ближе к центру молекулы, чем в комплексе с катионом большего диаметра. Изменение конформации комплекса с ростом размера катиона можно сравнить с раскрытием бутона цветка. Как видно из рис. 18, такое изменение

ТАБЛИЦА 18

**Двугранные углы и константы $^3J_{\text{NHCH}}$ для комплексов
(три-N-дезметил)-энниатина В с одновалентными катионами²⁶⁰**

диаметр полости, Å	Расчет				Эксперимент		
	P_1		P_2		катион	диаметр катиона, Å	$^3J_{\text{NHCH}}$, Гц
	$\theta, ^\circ$	$J, \text{ Гц}$	$\theta, ^\circ$	$J, \text{ Гц}$			
1,7	120	2,9	0	8,9	Li^+	1,40	4,9
2,7	130	4,6	10	8,6	Na^+	1,96	6,4
3,2	140	6,2	20	7,8	K^+	2,66	7,9
3,7	150	7,4	30	6,6	Rb^+	2,93	7,9
4,2	165	9,0	45	4,3	Cs^+	3,30	8,5

ориентации карбонильных групп неизбежно ведет к вращению плоскости CONH , что вызывает изменение ориентации связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{H}$, т. е. угла θ . Анализ молекулярных моделей показывает, что при возрастании размера внутренней полости угол θ возрастает в конформации P_1 в диапазоне $120-170^\circ$, а в конформации P_2 в диапазоне $0-60^\circ$ (табл. 18). Из стереохимической зависимости $^3J_{\text{NHCH}}$ следует, что при возрастании диаметра катиона в первом случае должно происходить увеличение константы, а во втором — уменьшение. Экспериментальные данные для комплекса (LVI) с Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ с определенностью показывают, что реализуется конформация P_1 (рис. 19). Знание пространственной структуры биологически активных веществ позволяет глубже изучать механизм действия этих соединений, в частности, избирательный механизм транспорта катионов через клеточные мембранны.

Для шести- и пятичленных циклов с *цис*-амидной связью (в отличие от соединений с *транс*-амидной связью) найдена зависимость²⁶⁵:

$$^3J_{\text{NHCH}} = 9,3 \cos^2\theta - 3,5 \cos\theta + 0,3 \sin^2\theta,$$

которая заметно отличается от уравнений (18) и (19) особенно в области $0^\circ < \theta < 60^\circ$. Возможно, такое различие объясняется специфичностью электронного строения атома азота, отражающегося на значении интег-

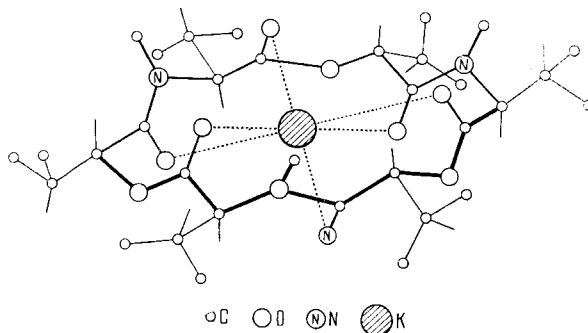
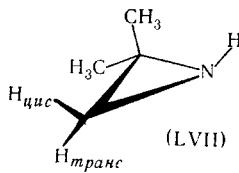


Рис. 19. Конформация комплекса энниатина В с ионом калия

рала перекрывания $K(\sigma\sigma')$ для электронной структуры типа (XXXIII), в *транс*-амидной связи и в относительно напряженных системах с *цис*-амидной связью.

Измерение константы $^3J(\text{NH}-\text{CH})$ в аминах существенно затруднено высокой степенью подвижности протона NH и требует тщательной очистки от каталитических примесей кислот и оснований. Следует отметить данные для 2,2-диметилэтиленимина (LVII) $^3J_{\text{цис}} = 7,5 \text{ Гц}$ и $^3J_{\text{транс}} = 10,2 \text{ Гц}$ ²⁶⁶, которые свидетельствуют о зависимости константы от двугранных углов. В аммониевых солях протонный обмен групп N^+H сущ-



ственno замедляется, что облегчает измерение констант взаимодействия протонов $\text{N}^+\text{H}-\text{CH}$, особенно в сильнокислых средах. Определенное указание на существование стереохимической зависимости такой константы получено²⁶⁷ для протонированных бензиламинов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+\text{HRR}'$. Приближенный анализ показал, что для фрагмента $\text{CH}-\text{N}^+\text{H}$ константа $^3J_{\text{транс}, 180^\circ} > 9,45 \text{ Гц}$, а константа $^3J_{\text{гом}, 60^\circ} < 3,15 \text{ Гц}$ ²⁶⁷.

Для фрагмента $\text{HO}-\text{CH}$ в спиртах найдена стереохимическая зависимость²⁶⁸:

$$^3J_{\text{HCOH}} = 10,4 \cos^2 \theta - 1,5 \cos \theta + 0,2$$

Вследствие конформационных факторов значение $^3J_{\text{HCOH}}$ для экваториальной группы OH в циклогексанолах на 1,0—1,5 Гц выше, чем для аксиальных^{230, 269}.

Неполные данные указывают на существование сходной зависимости для фрагмента HS—CH с $^3J_{\text{гом}} < 4,03 \text{ Гц}$ и $^3J_{\text{транс}} > 14,9 \text{ Гц}$ ^{270, 271}.

Теория валентных связей предсказывает¹⁷ на основе постоянных сверхтонкой структуры спектров ЭПР следующие соотношения для фрагментов $\text{HN}-\text{CH}$ и $\text{HO}-\text{CH}$:

$$^3J_{\text{HNCH}} = 12 \cos^2 \theta + 0,2 \quad (20)$$

$$^3J_{\text{HOCH}} = 10 \cos^2 \theta - 1,0 \quad (21)$$

Для фрагмента $\text{HN}-\text{CH}$ согласие с экспериментом достаточно убедительно, за исключением лишь того, что соотношение (20) не отражает различия для двугранных углов 0 и 180° . Для фрагмента $\text{HO}-\text{CH}$ расхождение, кроме того, состоит в предсказании отрицательного знака для $^3J_{\text{HOCH}}$ при $\theta=90^\circ$, что не подтверждается экспериментом.

Несколько отклоняясь от темы обзора следует отметить, что установлены стереохимические зависимости, подчиняющиеся уравнениям типа (7)—(9), для взаимодействия вицинальных ядер H и ^{19}F ($\text{HC}-\text{CF}$)^{110, 272, 273}

$$^3J_{\text{HF}} \cong 37,5 \cos^2 \theta - 6,5 \cos \theta,$$

и H и ^{31}P ($\text{HC}-\text{CP}$)^{274—279}:

$$^3J_{\text{HP}} \cong 25 \cos^2 \theta - 9 \cos \theta.$$

Имеются также веские основания ожидать, что аналогичные зависимости применимы для вицинальных констант ($^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$)^{277—282}, ($^{14}, ^{15}\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$)^{276, 283—285}, ($^{13}\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$)²⁸⁶ и ($^{199}\text{Hg}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$)²⁸⁷.

В качестве перспективы следует особо подчеркнуть важность установления стереохимической характеристики для константы ${}^3J_{\text{HNC}}$ пептидного фрагмента $\text{HC}^{\alpha}-\text{CO}-{}^{15}\text{N}$, которая позволила бы определять вращательную конформацию пептидной цепи по связи $\text{C}^{\alpha}-\text{C}(\text{O})$ (угол ψ). При этом спектроскопия ЯМР смогла бы полностью устанавливать конформацию пептидов, учитывая, что вращательное состояние связи $\text{NH}-\text{C}^{\alpha}\text{H}$ (угол ϕ) можно определять по константе ${}^3J_{\text{HNCH}}$ (см. выше).

Для фрагментов $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{X}$, где $\text{X}=\text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$ и F теоретически показано²⁸⁸, что константы взаимодействия ${}^3J_{\text{HX}}$ имеют положительный знак, вследствие того, что определяющим является вклад от валентно несвязанных орбиталей.

Без преувеличения можно заявить, что стереохимические зависимости для вицинальных фрагментов имеют важнейшее значение для конформационного анализа методом ЯМР. Установление зависимостей для новых фрагментов открывает широкие возможности для примечания такого мощного физико-химического метода как спектроскопия ЯМР при изучении конформационных состояний разнообразных соединений.

* * *

Подводя итог современному состоянию теоретических и эмпирических закономерностей, можно заключить, что геминальная и вицинальная константы спин-спинового взаимодействия $\text{H}-\text{H}$ весьма чувствительны к тонким деталям электронного и пространственного строения молекул*. При всестороннем подходе константа $\text{H}-\text{H}$ служит эффективным средством исследования, но этим параметром спектроскопии ЯМР следует пользоваться осторожно, не забывая о всей совокупности влияющих факторов. Вероятно, в настоящее время эмпирический подход к закономерностям, которым подчиняются константы взаимодействия, более надежен, чем прямые теоретические расчеты, по необходимости связанные с серьезными приближениями. Однако теоретический подход дает возможность найти «путеводные нити» при систематизации экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1 и 2. «Мир», М., 1968.
- H. Y. Sagg, E. M. Purcell, Phys. Rev., **88**, 415 (1952).
- I. Ozier, P.-N. Yi, N. F. Ramsay, цит. по J. Schaefer, R. Yaris, Chem. Phys. Letters, **1**, 173 (1967).
- N. F. Ramsay, Phys. Rev., **91**, 303 (1953).
- H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **24**, 460 (1956).
- M. Barfield, D. M. Grant, Adv. in Magnetic Resonance, Ed. J. Waugh, vol. 1, Academic Press, 1965, стр. 149.
- S. Meiboom, L. C. Snyder, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1038 (1967).
- A. D. Buckingham, K. A. McLachlan, Proc. Chem. Soc., **1963**, 144; Progress in NMR Spectroscopy, **2**, 63 (1967).
- E. I. Mackor, C. MacLean, J. Chem. Phys., **44**, 64 (1966).
- В. Ф. Быстров, А. У. Степанянц, сб. «Радиоспектроскопические и квантовомеханические методы в структурных исследованиях», «Наука», М., 1967, стр. 147, 161 и 177.

* По мере совершенствования техники спектроскопии ЯМР все более широкое значение для структурного и конформационного анализа приобретает дальнее спин-спиновое взаимодействие через четыре и более химических связей. Этому взаимодействию посвящен ряд интересных обзоров^{44, 289, 290}. Зависимость ${}^4J_{\text{HH}}$ от пространственного строения фрагмента $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$, выведенная на основании экспериментальных данных^{10, 291}, служит существенным дополнением к вицинальной константе ${}^3J_{\text{HH}}$ при конформационном анализе методом ЯМР^{107, 108, 292, 293}.

11. J. D. Swalen, Progress in NMR Spectroscopy, **1**, 205 (1966).
12. K. A. McLaughlan, D. H. Whiffen, Proc. Chem. Soc., **1962**, 144.
13. M. Karplus, J. Chem. Phys., **33**, 1842 (1960); J. Am. Chem. Soc., **82**, 4431 (1960).
14. W. T. Dixon, Theor. chim. acta, **6**, 359 (1966); Molec. Phys., **11**, 601 (1966); Chem. Commun., **1966**, 870; J. Chem. Soc., **A1967**, 1879.
15. Е. Е. Заев, Ю. Н. Молин, Г. М. Жидомиров, В. В. Воеводский, ДАН, **173**, 1370 (1967).
16. Z. Luz, J. Chem. Phys., **48**, 4186 (1968).
17. M. Barfield, M. Karplus, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1 (1969).
18. H. S. Gutowsky, M. Karplus, D. M. Grant, J. Chem. Phys., **31**, 1278 (1959).
19. M. Barfield, D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4726 (1961); J. Chem. Phys., **36**, 2054 (1962).
20. M. Karplus, D. H. Anderson, J. Chem. Phys., **30**, 6 (1959).
21. E. Hiroike, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 270 (1960).
22. J. Ranft, Ann. Phys. (Leipzig), **9**, 279 (1962).
23. H. G. Hecht, J. Phys. Chem., **71**, 1761 (1967).
24. P. Loëve, L. Salem, J. Chem. Phys., **43**, 3409 (1965).
25. J. A. Pople, D. P. Santry, Molec. Phys., **9**, 311 (1965).
26. R. C. Fahey, G. C. Graham, R. L. Piccioni, J. Am. Chem. Soc., **88**, 193 (1966).
27. J. M. Murrell, V. M. S. Gil, Theor. chim. acta, **4**, 114 (1966).
28. J. A. Pople, J. W. McIver, мл., N. S. Ostlund, Chem. Phys. Letters, **1**, 465 (1967); J. Chem. Phys., **49**, 2965 (1968).
29. E. A. G. Armour, A. J. Stone, Proc. Royal Soc., **A302**, 25 (1967).
30. T. Yonezawa, I. Morishima, M. Fujii, M. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 487 (1967).
31. S. Polezzo, P. Crenaschi, M. Simonetta, Chem. Phys. Letters, **1**, 357 (1967).
32. R. Dietchfield, J. M. Murrell, Molec. Phys., **14**, 481 (1968).
33. Y. Kato, I. Fujimoto, A. Saika, J. Magn. Res., **1**, 35 (1969).
34. N. S. Ostlund, M. D. Newton, J. M. McIver, мл., J. A. Pople, J. Magn. Res., **1**, 298 (1969).
35. W. H. de Jeu, G. P. Beneder, Theor. chim. acta, **13**, 349 (1969).
36. G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4151 (1970).
37. M. Karplus, D. H. Anderson, T. C. Farrar, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **27**, 597 (1957).
38. R. M. Lynden-Bell, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc., **A269**, 385 (1962).
39. J. A. Pople, A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys., **42**, 1339 (1965).
40. V. M. S. Gil, S. J. S. Formosinho-Simoes, Molec. Phys., **15**, 639 (1968).
41. C. N. Banwell, N. Sheppard, Disc. Faraday Soc., **34**, 115 (1962).
42. A. A. Bothner-By, см.⁶, стр. 195.
43. R. C. Cookson, J. J. Fraenkel, J. Hudec, T. A. Crabb, Tetrahedron, Suppl. **7**, 355 (1966).
44. S. Sternhell, Quart. Revs., **23**, 236 (1969).
45. R. Cahill, R. C. Cookson, T. A. Crabb, Tetrahedron, **25**, 4681, 4711 (1969).
46. J. C. Schug, P. E. McMahon, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **33**, 843 (1960).
47. L. Petракис, C. H. Sederholm, J. Chem. Phys., **35**, 1174 (1961).
48. J. G. Powles, J. H. Strange, Molec. Phys., **5**, 329 (1962).
49. H. S. Gutowsky, V. D. Mochel, B. G. Somers, J. Chem. Phys., **36**, 1153 (1962).
50. K. C. Ramey, W. S. Brey, мл., J. Chem. Phys., **40**, 2349 (1964).
51. B. Bates, S. Cawley, S. S. Daniluk, Там же, **40**, 2415 (1964).
52. P. Laszlo, Progress in NMR Spectroscopy, **3**, 231 (1967).
53. W. S. Brey, мл., K. N. Scott, D. R. Whitman, J. Phys. Chem., **72**, 4351 (1968).
54. H. Finegold, Там же, **73**, 4020 (1969).
55. V. S. Watts, J. H. Goldstein, J. Chem. Phys., **46**, 4165 (1967).
56. I. Fleming, D. H. Williams, Tetrahedron, **23**, 2747 (1967).
57. R. Banks, A. C. Harrison, R. N. Haszeldine, K. G. Orrell, J. Chem. Soc., **C1967**, 1608.
58. C. W. Haigh, R. B. Mallion, J. Molec. Spectr., **29**, 478 (1969).
59. R. G. Foster, M. C. McIvor, Organ. Magn. Res., **1**, 203 (1969).
60. C. G. Macdonald, J. S. Shannon, S. Sternhell, Austral. J. Chem., **19**, 1527 (1966).
61. H. J. Bernstein, N. Sheppard, J. Chem. Phys., **37**, 3012 (1962).
62. S. L. Manatt, D. D. Elleman, S. J. Brois, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2220 (1965).

63. J. S. Mortimer, *J. Molec. Spectr.*, **5**, 199 (1962).
64. T. Yonezawa, I. Morishima, *Там же*, **27**, 210 (1968).
65. D. D. Elleman, S. L. Manatt, C. D. Pearce, *J. Chem. Phys.*, **42**, 650 (1965).
66. N. J. Leonard, K. Jann, J. V. Paukstelis, C. K. Steinhard, *J. Org. Chem.*, **28**, 1499 (1963).
67. S. Sternhell (частное сообщение).
68. M. Barfield, D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1899 (1963).
69. Е. Н. Прилежаева, Н. П. Петухова, *ЖОрХ*, **4**, 562 (1968).
70. L. H. Sutcliffe, S. M. Walker, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1555 (1968).
71. J. W. Murphy, T. Toube, A. D. Cross, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 5153.
72. J. J. Fraenkel, *цит. по* ⁴³.
73. E. L. Allred, D. M. Grant, W. Goodlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 673 (1965).
74. R. C. Cookson, T. A. Crabb, *Tetrahedron*, **24**, 2385 (1968).
75. Y. Allingham, R. C. Cookson, T. A. Crabb, *Tetrahedron*, **24**, 1989 (1968).
76. E. W. Garbish, мл., M. G. Griffiths, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6543 (1968).
77. J. B. Lambert, R. G. Keske, D. K. Weary, *Там же*, **89**, 5921 (1967).
78. J. B. Lambert, R. G. Keske, *Там же*, **88**, 622 (1966).
79. J. Delman, C. Barbier, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1106 (1964).
80. M. Anteunis, D. Tavernier, F. Borremans, *Bull. soc. chim. Belges*, **75**, 407 (1966).
81. S. L. Smith, R. H. Cox, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2848 (1966).
82. E. Lustig, E. P. Ragelis, N. Duy, *Spectrochim. acta*, **A 23**, 133 (1967).
83. I. Kitagawa, K. Kitazawa, I. Yoshioka, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2643.
84. K. Yamada, S. Takada, Y. Hirata, *Tetrahedron*, **24**, 1255 (1968).
85. M. Anteunis, *Bull. soc. chim. Belges*, **75**, 319, 413 (1966).
86. P. J. Chivers, T. A. Crabb, *Tetrahedron*, **26**, 3389 (1970).
87. D. A. Durham, F. A. Hart, D. Shaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 509 (1967).
88. F. G. Riddell, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1968**, 1224.
89. T. A. Crabb, E. R. Jones, *Tetrahedron*, **26**, 1217 (1970).
90. S. Shiotani, K. Mitsuhashi, *J. Pham. Soc. Japan*, **84**, 656 (1964); *Chem. Pharm. Bull. Japan*, **14**, 608 (1966).
91. P. J. Chivers, T. A. Crabb, *Tetrahedron*, **26**, 3369 (1970).
92. T. A. Crabb, R. F. Newton, *Tetrahedron*, **24**, 1997 (1968).
93. B. L. Shapiro, R. M. Korchik, S. J. Ebersole, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3154 (1963).
94. B. L. Shapiro, S. J. Ebersole, R. M. Korchik, *J. Molec. Spectr.*, **11**, 326 (1962).
95. B. L. Shapiro, R. M. Korchik, G. J. Karabatos, F. M. Vane, S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 4041 (1963).
96. C. S. Johnson, M. A. Weiner, J. S. Waugh, D. Seyereth, *Там же*, **83**, 1306 (1961).
97. R. T. Hobgood, J. H. Goldstein, G. S. Reddy, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2038 (1961).
98. A. A. Bothner-By, C. N. Naar-Colin, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 231 (1961).
99. T. Schaefer, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1 (1962).
100. R. T. Hobgood, мл., G. S. Reddy, J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **67**, 110 (1963).
101. J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *Spectrochim. acta*, **24**, 1135 (1968).
102. J. M. Lehn, R. Scheer, *Chem. Commun.*, **1966**, 847.
103. T. Schaefer, H. M. Hutton, *Canad. J. Chem.*, **45**, 3153 (1967).
104. F. Hruska, G. Kotowych, T. Schaefer, *Там же*, **43**, 2827 (1965).
105. А. У. Степанянц, В. Ф. Быстров, А. В. Каграманян, *Ж. структ. химии*, **12**, 224 (1971).
106. V. F. Bystrov, *J. Molec. Spectr.*, **28**, 81 (1968).
107. А. У. Степанянц, В. Ф. Быстров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1003.
108. А. У. Степанянц, *Кандид. диссерт.*, ИХФ АН СССР, М., 1968.
109. K. L. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 516 (1963).
110. K. L. Williamson, Y.-F. Li Hsu, F. H. Hall, S. S. Swager, M. S. Coulter, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6717 (1968).
111. B. Coxon, *Tetrahedron*, **21**, 3481 (1965).
112. L. D. Hall, J. E. Manville, *Deoxy Sugars, Advances in Chemistry Series*, **74**, 228 (1968).
113. K. W. Buck, A. B. Foster, W. D. Pardoe, M. H. Qadir, J. M. Webber, *Chem. Commun.* **1966**, 759.
114. G. Swaelens, M. Anteunis, D. Tavernier, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **79**, 441 (1970).
115. V. S. Watts, G. S. Reddy, J. H. Goldstein, *J. Molec. Spectr.*, **11**, 325 (1963); *J. Chem. Phys.*, **42**, 228 (1965).

116. S. G. Frankiss, J. Phys. Chem., **67**, 752 (1963).
 117. W. H. DeJeu, H. A. Gaur, J. Smith, Rec. trav. chim., **84**, 1621 (1965).
 118. V. S. Watts, J. Loemker, J. H. Goldstein, J. Molec. Spectr., **17**, 348 (1965).
 119. C. L. Bell, S. S. Danylyk, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2344 (1966).
 120. S. L. Smith, R. H. Cox, J. Molec. Spectr., **16**, 216 (1965).
 121. S. L. Smith, R. H. Cox, J. Phys. Chem., **72**, 198 (1968).
 122. L. S. Rattet, A. D. Williamson, J. H. Goldstein, J. Phys. Chem., **72**, 2954 (1968); J. Molec. Spectr., **26**, 281 (1968).
 123. D. F. Gaines, R. Schaefer, F. Tebbe, J. Phys. Chem., **67**, 1937 (1963).
 124. R. E. Mesmer, W. L. Jolly, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2039 (1962).
 125. R. A. Bernheim, H. Batiz-Hernandez, J. Chem. Phys., **40**, 3446 (1964).
 126. G. Fraenkel, Y. Asahi, H. Batiz-Hernandez, R. A. Bernheim, Там же, **44**, 4647 (1966).
 127. J. R. Holmes, D. Kivelson, W. C. Drinkard, Там же, **37**, 150 (1962).
 128. R. M. Lynden-Bell, Trans. Faraday Soc., **57**, 888 (1961).
 129. T. Narasimhan, M. T. Rogers, J. Chem. Phys., **34**, 1049 (1961).
 130. H. Schmidbauer, W. Sieber, Chem. Ber., **97**, 2090 (1964); Naturforsch., **20b**, 596 (1965).
 131. J. J. Turner, Molec. Phys., **3**, 417 (1960).
 132. E. A. V. Ebsworth, J. J. Turner, J. Chem. Phys., **36**, 2628 (1962).
 133. E. A. V. Ebsworth, S. G. Frankiss, A. G. Robiette, J. Molec. Spectr., **12**, 299 (1964).
 134. H. Dreeskamp, C. Schumann, Chem. Phys. Letters, **1**, 555, (1968).
 135. A. J. R. Bourn, E. W. Randall, Molec. Phys., **8**, 567 (1964).
 136. M. Karplus, J. Chem. Phys., **30**, 11 (1959).
 137. S. Koide, E. Duval, Там же, **41**, 315 (1964).
 138. M. Karplus, Там же, **33**, 1842 (1960).
 139. H. G. Hecht, Theoret. chim. acta, **1**, 133, 222 (1963).
 140. K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, J. Molec. Structure, **3**, 207 (1969).
 141. M. Karplus, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2870 (1963).
 142. H. R. Buys, H. J. Geise, Tetrahedron Letters, **1970**, 3991.
 143. M. J. S. Dewar, R. C. Fahey, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2704 (1963).
 144. M. Barfield, J. Chem. Phys., **48**, 4463 (1968).
 145. E. W. Garbish, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5561 (1964).
 146. O. L. Chapman, Там же, **85**, 2014 (1963).
 147. G. V. Smith, H. Kriloff, Там же, **85**, 2016 (1963).
 148. P. Laszlo, P. von R. Schleyer, Там же, **85**, 2017 (1963).
 149. J. B. Lambert, A. P. Jovanovich, W. L. Oliver, мл., J. Phys. Chem., **74**, 2219 (1970).
 150. E. A. Hill, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2047 (1967).
 151. M. A. Cooper, S. L. Manatt, Там же, **91**, 6325 (1969); **92**, 4646 (1970).
 152. R. Breslow, J. T. Groves, Там же, **92**, 984 (1970).
 153. D. Meuche, B. B. Molloy, D. H. Reid, E. Helbrouner, Helv. chem. acta, **46**, 2483 (1963).
 154. J. M. Read, мл., R. E. Mayo, J. H. Goldstein, J. Molec. Spectr., **22**, 419 (1967).
 155. M. A. Cooper, S. A. Manatt, Org. Magn. Res., **2**, 511 (1970).
 156. R. K. Harris, B. R. Howes, J. Molec. Spectr., **28**, 191 (1968).
 157. R. W. Rathjens, J. Chem. Phys., **36**, 2401 (1962).
 158. L. H. Scharpen, J. E. Wollrab, D. P. Ames, J. Chem. Phys., **49**, 2368 (1968).
 159. L. S. Bartel, R. A. Bonham, Там же, **31**, 400 (1959).
 160. T. N. Sarchman, Там же, **49**, 3148 (1968).
 161. H. S. Gutowsky, A. L. Porte, Там же, **35**, 839 (1961).
 162. G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, C. Jutz, H. J. Springer, Tetrahedron Letters, **1966**, 5053.
 163. N. Jonathan, S. Gordon, B. P. Dailey, J. Chem. Phys., **36**, 2443 (1962).
 164. K. D. Bartle, D. W. Jones, J. E. Pearson, J. Molec. Spectr., **24**, 330 (1967).
 165. W. B. Smith, W. H. Watson, S. Chiranjeev, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1439 (1967).
 166. R. E. Glick, A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys., **25**, 362 (1956).
 167. G. Fraenkel, D. G. Adams, J. Williamson, Tetrahedron Letters, **1963**, 767.
 168. P. R. Narasimhan, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5983 (1960).
 169. S. E. Ebersole, S. Castellano, A. A. Bothner-By, J. Phys. Chem., **68**, 3430 (1964).
 170. M.-H. Rousset, C. r., **C 262**, 26 (1966).
 171. A. L. Stafford, J. D. Baldeschwieler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4473 (1961).
 172. G. A. Olah, J. Lukacs, Там же, **89**, 4739 (1967).
 173. A. G. Massey, E. W. Randall, D. Shaw, Spectrochim. acta, **20**, 379 (1964).

174. S. Brownstein, B. C. Smith, G. Ehrlich, A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3826 (1959).
175. E. Hiroike, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, **26**, 283 (1961).
176. J. Ranft, *Ann. Physik*, **8**, 322 (1961); **9**, 124 (1962).
177. С. Ялымова, Ю. Ю. Самитов, *ЖОрХ*, **6**, 1945 (1970).
178. H. Booth, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 411.
179. M. Witkowski, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 737 (1966).
180. G. M. Whitesides, J. P. Sevenair, R. W. Goetz, Там же, **89**, 1135 (1967).
181. R. J. Abraham, L. Cavalli, K. G. R. Pachler, *Molec. Phys.*, **11**, 471 (1966).
182. R. J. Abraham, M. A. Cooper, *J. Chem. Soc.*, **B** **1967**, 202.
183. R. J. Abraham, K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Phys. Chem.*, **58**, 257 (1968).
184. K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Molec. Structure*, **3**, 207 (1969).
185. R. G. Pachler, G. Gatti, *J. Chem. Soc.*, **B** **1969**, 961.
186. R. J. Abraham, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1192 (1969).
187. S. Wolfe, J. P. Campbell, *Chem. Commun.*, **1967**, 872.
188. Н. Бхакка, Д. Уильямс, Применение ЯМР в органической химии, «Мир», 1966, стр. 109.
189. D. H. Williams, N. S. Bhacca, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2742 (1964).
190. T. Schaefer, F. Hruska, G. Kotowycz, *Canad. J. Chem.*, **43**, 75 (1965).
191. P. Laszlo, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2709 (1963).
192. A. Nickon, M. A. Castle, R. Harada, C. E. Berkoff, D. H. Williams, Там же, **85**, 2185 (1963).
193. G. C. K. Roberts, O. Jarretzky, *Advances Protein Chem.*, **24**, 448 (1970).
194. S. Meiboom, L. C. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1038 (1967).
195. R. Lozac'h, B. Brailon, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 748.
196. E. Lustig, E. P. Regelis, N. Duy, *Spectrochim. acta*, **A 23**, 133 (1967).
197. R. J. Abraham, W. A. Thomas, *Chem. Commun.*, **1965**, 431.
198. R. J. Abraham, в кн. *NMR for Organic Chemists*, Ed. D. W. Mathieson, Academic Press, N. Y., 1967, стр. 142, 143.
199. F. A. L. Anet, R. A. B. Bannard, L. D. Hall, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2331 (1963).
200. M. J. O. Anteunis, в кн. *Conformational Analysis. Scope and Present Limitation*, Ed. G. Chiurdoglu, Academic Press, N. Y., 1971, стр. 31.
201. P. Lazlo, H. J. T. Boss, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1325.
202. L. E. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1867 (1965).
203. S. Ny, J. Tang, C. H. Sederholm, *J. Chem. Phys.*, **42**, 79 (1965).
204. J. Gelan, M. Anteunis, *Bull. soc. chim. Belges*, **77**, 423 (1968).
205. A. D. Cohen, T. Schaefer, *Molec. Phys.*, **10**, 209 (1966).
206. D. Seyerth, L. G. Vaughan, *J. Organometall. Chem.*, **1**, 201 (1963).
207. D. Seyerth, L. G. Vaughan, Там же, **1**, 138 (1963).
208. M. Y. de Wolf, J. D. Baldeschwieler, *J. Molec. Spectr.*, **13**, 344 (1964).
209. R. C. Ferguson, D. W. Marquardt, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2087 (1964).
210. J. R. Cavanaugh, B. P. Dailey, Там же, **34**, 1094, 1099 (1961).
211. K. Hayamizu, O. Yamamoto, *J. Molec. Spectr.*, **29**, 183 (1969).
212. K. Hayamizu, O. Yamamoto, Там же, **25**, 422 (1968).
213. A. A. Bothner-By, H. Günther, *Disc. Faraday Soc.*, **34**, 127 (1963).
214. A. A. Bothner-By, S. Catellano, H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2439 (1965).
215. А. А. Фомичев, Кандид. дис. МФТИ, М., 1970.
216. А. А. Фомичев, И. И. Червии, В. А. Афанасьев, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 729.
217. Р. Г. Костяновский, А. А. Фомичев, В. И. Марков, И. И. Червии, Там же, **1969**, 2079.
218. R. Chandra, P. T. Narasimhan, *Molec. Phys.*, **11**, 189 (1966); **12**, 523 (1967).
219. Г. Конвой, сб. Успехи органич. химии, т. 2, «Мир», 1964, стр. 277.
220. M. A. Mainster, J. D. Metzger, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3992 (1968).
221. W. T. Dixon, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2531; *Tetrahedron*, **24**, 5509 (1968).
222. W. T. Dixon, *Chem. commun.*, **1967**, 402.
223. G. A. Olah, P. Kreienbühl, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4756 (1967).
224. A. M. White, G. A. Olah, Там же, **91**, 2943 (1969).
225. J. P. Kintzinger, J. M. Lehn, *Chem. Commun.*, **1967**, 660.
226. G. M. Whitesides, J. L. Beauchamp, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2666 (1963).
227. S. L. Manatt, G. L. Juvinall, D. D. Elleman, Там же, **85**, 2664 (1963).
228. B. Silver, Z. Luz, Там же, **83**, 786 (1961).
229. E. Grünwald, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2208 (1963).
230. C. P. Rader, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3248 (1969).
231. G. A. Olah, J. Sommer, E. Namaworth, Там же, **89**, 3576 (1967).

232. S. S. Danyluk, Там же, **86**, 4504 (1964); **87**, 2300 (1965).
233. E. A. V. Ebsworth, S. G. Frankiss, Trans. Faraday Soc., **59**, 1518 (1963).
234. N. Flitcroft, H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1377 (1963).
235. R. W. Rudolph, R. W. Parry, C. F. Farrall, Inorg. Chem., **5**, 723 (1966).
236. J. E. Drake, W. L. Jolly, J. Chem. Phys., **38**, 1033 (1963).
237. K. M. Mackay, R. D. George, P. Robinson, R. Watt, J. Chem. Soc., **A** 1968, 1920.
238. C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem., **3**, 1071 (1964).
239. G. A. Olah, D. H. O'Briain, M. Calin, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3582 (1967).
240. V. F. Bystrov, S. L. Portnova, V. I. Tsetlin, V. T. Ivanov, Yu. A. Ovchinnikov, Tetrahedron, **25**, 493 (1969).
241. В. Ф. Быстров, С. Л. Портнова, В. И. Цетлин, В. Т. Иванов, Ю. А. Овчинников, сб. Современные проблемы химии пептидов и белков, «Наука», М., 1969, стр. 105.
242. V. F. Bystrov, S. L. Portnova, T. A. Balashova, V. I. Tsetlin, V. T. Ivanov, P. V. Kostetzky, Yu. A. Ovchinnikov, Tetrahedron Letters, **1969**, 5283.
243. С. Л. Портнова, В. Ф. Быстров, Т. А. Балашова, В. И. Цетлин, П. В. Костецкий, В. Т. Иванов, Ю. А. Овчинников, ЖХХ, **46**, 407 (1971).
244. С. Л. Портнова, Кандид. дис. ИХПС АН СССР, М., 1970.
245. I. D. Rao, Austral. J. Chem., **19**, 409, 1966 (1966).
246. R. J. Abraham, K. G. R. Pachler, Molec. Phys., **7**, 165 (1963—1964).
247. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, М., 1957.
248. С. Л. Портнова, В. Ф. Быстров, В. И. Цетлин, В. Т. Иванов, Ю. А. Овчинников, ЖХХ, **38**, 428 (1968).
249. В. Т. Иванов, И. А. Лайне, Н. Д. Абдуллаев, В. З. Плетнев, Г. М. Липкинд, С. Ф. Архипова, Л. Б. Сенявина, Е. Н. Мещерякова, Е. М. Попов, В. Ф. Быстров, Ю. А. Овчинников, Химия природных соединений, **1971**, 221.
250. V. T. Ivanov, I. A. Laine, N. D. Abdullaev, L. B. Senyavina, E. M. Popov, Yu. A. Ovchinnikov, M. M. Shemyakin, Biochem. Biophys. Res. Commun., **34**, 803 (1969).
251. Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, V. F. Bystrov, M. I. Miroshnikov, E. N. Shepel, N. D. Abdullaev, E. S. Efremov, L. B. Senyavina, Там же, **39**, 217 (1970).
252. M. Llunes, M. P. Klein, J. B. Neilands, J. Molec. Biol., **52**, 399 (1970).
253. A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1810 (1966).
254. P. Rouillier, J. Delman, C. N. Nofre, Bull. Soc. chim. France, **1966**, 3515.
255. M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, V. K. Antonov, V. I. Vinogradova, A. M. Shkrob, G. G. Malenkov, A. V. Evstratov, I. A. Laine, E. I. Melnik, I. D. Ryabova, J. Membrane Biol., **1**, 402 (1969).
256. D. W. Urry, M. Ohnishi, в кн. Spectroscopic Approach to Biomolecular conformation, Ed. D. W. Urry, American Medical Association, Chicago, 1970, стр. 263.
257. W. A. Gibbons, G. Nemethy, A. Craig, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **67**, 239 (1970).
258. Н. Д. Абдуллаев, Кандид. диссерт., ИХПС АН СССР, М., 1972.
259. J. T. Edsall, P. J. Flory, J. C. Kendrew, A. M. Siquori, G. Nemethy, C. Ramakrishnan, H. A. Sheraga, Biopolymers, **4**, 421 (1966); J. Biol. Chem., **241**, 1004 (1966); J. Molec. Biol., **15**, 399 (1966).
260. Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, A. V. Evstratov, V. F. Bystrov, M. D. Abdullaev, E. M. Popov, G. M. Lipkind, S. F. Arkhipova, E. S. Efremov, M. M. Shemyakin, Biochem. Biophys. Res. Commun., **37**, 668 (1969).
261. V. T. Ivanov, A. I. Miroshnikov, N. D. Abdullaev, L. B. Senyavina, S. F. Arkhipova, N. N. Uvarova, K. Kh. Khalilulina, V. F. Bystrov, Yu. A. Ovchinnikov, Biochem. Biophys. Res. Commun., **42**, 654 (1971).
262. T. A. Victor, F. E. Hruska, K. Hikichi, S. S. Danyluk, C. L. Bell, Nature, **223**, 302 (1969).
263. D. W. Urry, M. Ohnishi, R. Walter, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **66**, 111 (1970).
264. N. D. Abdullaev, V. F. Bystrov, L. D. Rumsh, V. K. Antonov, Tetrahedron Letters, **1969**, 5287.
265. M. Thong, D. Canet, P. Granger, M. Marraud, J. Néel, C. r., **269**, 580 (1969).
266. Р. Г. Костяновский, А. А. Фомичев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 891.
267. W. F. Reynolds, T. Schaefer, Canad. J. Chem., **42**, 2119 (1964).
268. R. R. Fraser, M. Kaufman, P. Morand, G. Govil, Там же, **47**, 403 (1969).

269. C. P. Rader, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1713 (1966).
 270. V. F. Bystrov, O. P. Yablonsky, J. Molec. Spectr., **26**, 213 (1968).
 271. Б. Ф. Быстров, О. П. Яблонский, Ж. структ. химии, **9**, 423 (1968).
 272. K. L. Williamson, Y.-F. Li Hsu, F. H. Hall, S. Swager, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 5678 (1966).
 273. A. M. Ihrig, S. L. Smith, Там же, **92**, 759 (1970).
 274. C. Bonezra, G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France, **1966**, 1825.
 275. C. Bonezra, Tetrahedron Letters, **1969**, 4471.
 276. A. A. Bothner-Bu, R. H. Cox, J. Phys. Chem., **73**, 1830 (1970).
 277. M. Tsuboi, F. Kuriyagawa, K. Matsus, Y. Kyogoku, Bull. Chem. Soc., **40**, 1813 (1967).
 278. D. Gagnaire, J. B. Robert, Bull. soc. chim. France, **1967**, 2240.
 279. D. Gagnaire, J. B. Robert, T. Verrier, Там же, **1968**, 2352, 2392.
 280. L. D. Hall, R. B. Malcolm, Chem. a. Ind., **1968**, 92.
 281. M. Kainoshо, A. Nakamura, Tetrahedron, **25**, 4071 (1969).
 282. M. Kainoshо, J. Phys. Chem., **74**, 2853 (1970).
 283. J. M. Lehn, R. Seher, Chem. Commins, **1966**, 847.
 284. Y. Terui, K. Aono, K. Togi, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1069 (1968).
 285. R. L. Lichter, J. D. Roberts, Там же, **35**, 2806 (1970).
 286. G. J. Kagabatos, C. E. Orzech, мл., N. Hsi, Там же, **88**, 1817 (1966).
 287. M. Kreevoy, J. Schaefer, J. Organometal. Chem., **6**, 589 (1966).
 288. J. Schaefer, R. Yaris, Chem. Phys. Letters, **1**, 173 (1967).
 289. S. Sternhell, Pure Appl. Chem., **14**, 15 (1964).
 290. M. Barfield, B. Chakrabarti, Chem. Revs, **69**, 757 (1969).
 291. V. F. Bystrov, A. U. Stepanants, J. Molec. Spectr., **21**, 241 (1966).
 292. Б. Ф. Быстров, В. А. Азовская, Н. П. Петухова, А. У. Степанянц, Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР., сер. хим., **1966**, 381.
 293. А. У. Степанянц, В. Ф. Быстров, Ж. структ. химии, **9**, 907 (1968).

Институт химии природных соединений
им. М. М. Шемякина АН СССР, Москва