

Новый подход к определению стереохимического строения бис-селензамещенных алкенов

В. П. Анаников,^{a*} И. П. Белецкая^b

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.

Факс: (095) 135 5328. E-mail: val@ioc.ac.ru

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы.

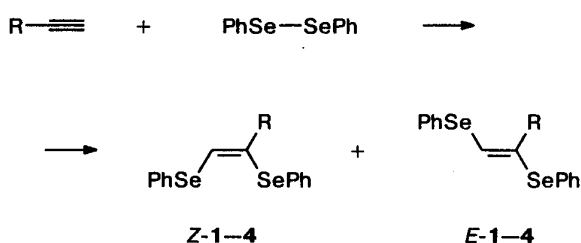
Факс: (095) 939 3618. E-mail: beletska@org.chem.msu.ru

На основе экспериментального исследования методом ЯМР ^{77}Se и квантово-химических расчетов методом V3LYP предложен новый подход к определению стереохимического строения бис-селензамещенных алкенов. Совместный анализ экспериментальных и теоретических данных позволяет выполнить отнесение линий в спектре ЯМР ^{77}Se . Предлагаемый подход успешно опробован на модельных соединениях $(\text{PhSe})\text{HC}=\text{C}(\text{SePh})\text{R}$ ($\text{R} = \text{COOMe}, \text{CH}_2\text{NMe}_2, \text{CH}_2\text{OH}, \text{Ph}$).

Ключевые слова: стереохимия, селена соединения, спектроскопия ЯМР ^{77}Se , квантово-химические расчеты.

Реакции присоединения молекул со связью элемент—элемент к ацетиленовым углеводородам, катализируемые комплексами переходных металлов, являются перспективным стерео- и региоселективным методом синтеза бис-элементзамещенных алкенов (схема 1)^{1,2}. В этом случае в системе могут реализоваться два механизма активации тройной связи алкинов — внедрение и нуклеофильная атака^{1–4}. Реакция первого типа протекает как *син*-присоединение и приводит к продуктам *Z*-строения. В случае внешней нуклеофильной атаки получают соответствующие *E*-изомеры. Существенное влияние на соотношение *Z*- и *E*-изомеров оказывают реакции изомеризации и побочные некаталитические процессы. Таким образом, решение задачи установления стереохимического строения продуктов реакции играет важную роль при изучении механизмов каталитических процессов.

Схема 1



$\text{R} = \text{COOMe}$ (1), CH_2NMe_2 (2), CH_2OH (3), Ph (4)

Для быстрого определения типа замещения при двойной связи чаще всего используют⁵ методы спектроскопии ЯМР. Как правило, анализ стереохимичес-

кого строения образующихся продуктов проводят с использованием результатов экспериментов по измерению ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО)^{6,7}.

Поскольку интенсивность ЯЭО обычно составляет до 5% от общей интенсивности сигнала ЯМР, низкая чувствительность эксперимента NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) в ряде случаев существенно усложняет анализ стереохимического строения.

В последние годы отмечен значительный прогресс квантово-химических методов расчета параметров ЯМР. В частности, хорошей точностью обладает приближение GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital)^{8,9} при расчетах методом функционала плотности с гибридным потенциалом V3LYP.¹⁰ Этот подход протестирован^{11–14} на расчетах химических сдвигов гетероядер в сложных молекулах.

В настоящей работе предложен новый подход к определению стереохимического строения бис-элементзамещенных алкенов на основе совместного использования экспериментальных методик ЯМР и квантово-химического расчета. В качестве тестовых соединений выбраны синтезированные ранее^{15,16} бис(фенилселено)алкены 1–4 (см. схему 1).

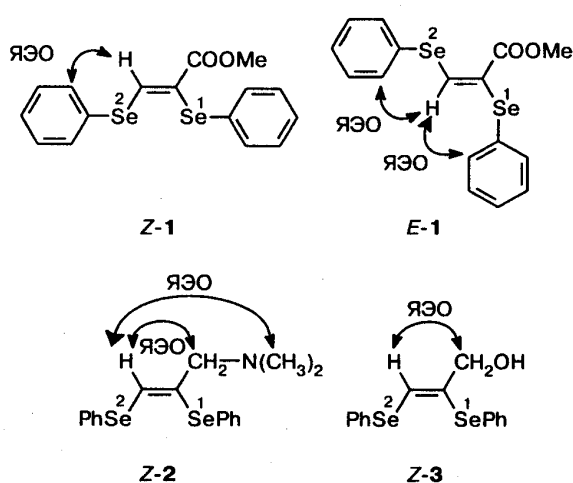
Обсуждение полученных результатов

Экспериментальное установление стереохимического строения модельных соединений. Установление стереохимического строения изомеров *Z*-1 и *E*-1 в смеси. Для данных соединений не удалось зарегистрировать ЯЭО между винильным и метильными протонами в спектре ЯМР NOESY в широком диапазоне времен смешивания (0.2–2.0 с). Неудачными оказались и по-

пытки зарегистрировать соответствующий кросс-пик в двумерном спектре ЯМР ROESY (Rotating Frame Overhauser Effect Spectroscopy).

Установить стереохимическое строение и выполнить отнесение сигналов можно по результатам анализа двумерного спектра ЯМР NOESY в области сигналов ароматических и винильных протонов (схема 2). Для винильного протона *Z*-изомера (δ 9.00 м.д.) наблюдается только один кросс-пик с *орто*-протонами Ph-группы (δ 7.26 м.д.). В случае *E*-изомера регистрируются кросс-пики винильного протона (δ 7.96 м.д.) с *орто*-протонами обеих Ph-групп (δ 7.38 и 7.24 м.д.).

Схема 2



Альтернативным источником информации о геометрическом строении исследуемых систем являются величины КССВ $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$. Для винильной системы можно ожидать зависимости вида $^3J_{\text{trans}} > ^3J_{\text{cis}} > ^2J_{\text{gem}}$. Наибольшее расщепление ($J_{\text{H-Se}} = 9.7$ Гц) наблюдается у сигнала с δ 9.00 м.д., отнесенного к винильному протону *Z*-изомера (рис. 1, а). По всей видимости, оно отвечает самой большой КССВ $^3J_{\text{trans}}$ и подтверждает вывод о стереохимическом строении, сделанный на основе анализа спектра NOESY.

Установление стереохимического строения Z-2. Поскольку сигнал винильного протона молекулы Z-2 (δ 7.28 м.д.) попадает в область ароматических протонов, для его идентификации использована двумерная методика LR-COSY (Long Range Correlation Spectroscopy), оптимизированная на дальние КССВ. Регистрация ЯЭО между винильным протоном и протонами метиленовой и метильных групп в двумерном спектре NOESY свидетельствует о *Z*-конфигурации изомера (см. схему 2).

Независимое подтверждение строения изомера Z-2 проведено с помощью РСА для кристаллической соли $\text{HC}(\text{SePh})=\text{C}(\text{SePh})-\text{CH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2 \cdot \text{HOOC}-\text{COO}^-$ (Z-2 · HOOC-COOH).¹⁵

Установление стереохимического строения Z-3. Для данного соединения характерны отдельно стоящие сигналы винильного (δ 7.41 м.д.) и метиленовых про-

тонов (δ 4.17 м.д.). *Z*-Геометрия двойной связи установлена по результатам анализа спектра NOESY (см. схему 2).

Для продуктов присоединения дифенилдиселенида к фенилацетилену стереохимическое отнесение изомеров *Z*-4 и *E*-4 выполнить не удастся ввиду сильного перекрывания сигналов.

Альтернативный метод определения стереохимического строения с использованием двумерной методики ЯМР НМҚС и квантово-химического расчета. Рассмотренный выше классический метод установления стереохимического строения с помощью спектроскопии ЯМР достаточно трудоемок и в ряде случаев не позволяет получить однозначные результаты. Слабым местом классической методики является низкая чувствительность эксперимента NOESY и существенные сложности в интерпретации спектров ЯМР при сильном перекрывании сигналов.

Для построения усовершенствованного подхода к определению стереохимического строения нами взята за основу инверсная гетероядерная методика ЯМР $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ НМҚС (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence). Использование импульсных градиентов поля для выбора путей переноса намагниченности обеспечивает достаточно высокую чувствительность. В частности, для смеси изомеров *Z*-1/*E*-1 общей массой 10 мг двумерный спектр ЯМР $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ НМҚС может быть зарегистрирован в течение 3–5 мин (см. рис. 1, а). Существенно более сильная по сравнению с протонами зависимость химических сдвигов гетероядер от строения молекулы позволяет решить проблему перекрывания сигналов в двумерном спектре. Даже для наиболее трудного случая (смесь *Z*-4/*E*-4) удается зарегистрировать спектр без перекрывания сигналов за счет большей разницы химических сдвигов гетероядра (см. рис. 1, б).

Таким образом, спектр ЯМР $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ НМҚС позволяет надежно идентифицировать наличие двух изомеров в смеси и измерить величины химических сдвигов, но не дает возможности установить стереохимическое строение и выполнить однозначное отнесение линий. Решение этих задач требует проведения квантово-химических расчетов.

Геометрию молекул изомеров *Z*-1 и *E*-1 оптимизировали методом функционала плотности с гибридным потенциалом B3LYP в базе Lan12dz. Химические сдвиги ЯМР ^{77}Se вычисляли в рамках схемы GIAO методом B3LYP/6-311G(d).

Хорошая корреляция экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов ЯМР ^{77}Se и близкий к единице тангенс угла наклона полученной прямой (рис. 2) наблюдается в единственном случае — при корректном определении стереохимического строения и правильном отнесении сигналов в спектре ЯМР ^{77}Se . При неверном отнесении сигналов хотя бы для одного из изомеров значение коэффициента корреляции не превышает 0.5. Сопоставление рассчитанных химических сдвигов с величинами, определенными экспериментально методом $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ НМҚС (см. рис. 1, а), показывает, что сигнал винильного

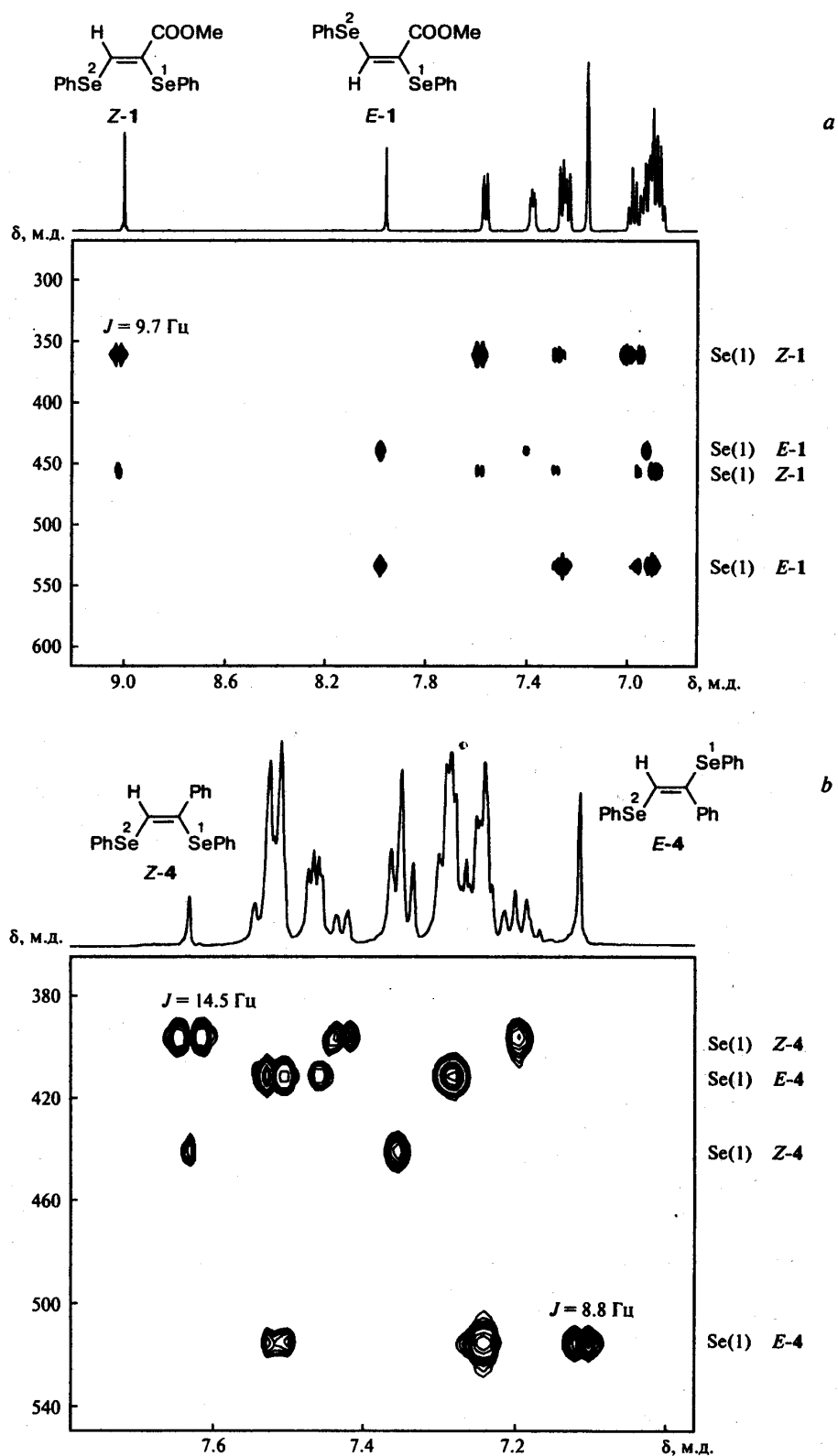


Рис. 1. Экспериментальные спектры ЯМР ^1H - ^{77}Se НМРС смесей изомеров Z-1/E-1 (a) и Z-4/E-4 (b); в спектрах ЯМР ^1H отмечены сигналы винильных протонов соответствующих изомеров.

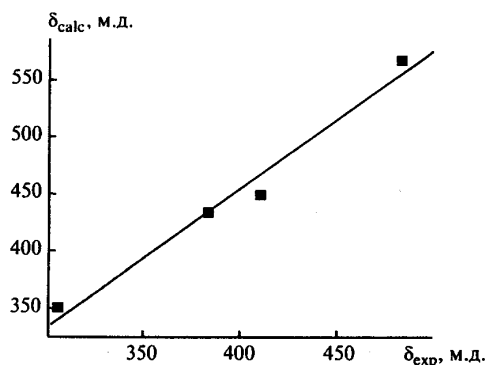


Рис. 2. Корреляция экспериментальных и рассчитанных методом B3LYP/6-311G(d) химических сдвигов ЯМР ^{77}Se для Z-1 и E-1. Параметры линейной регрессии $Y = A + BX$: $A = -87 \pm 62$, $B = 1.2 \pm 0.1$; коэффициент корреляции $R = 0.987$ ($n = 4$).

протона при δ 9.00 м.д. отвечает Z-1-изомеру, а сигнал при δ 7.96 м.д. — E-1-изомеру. Данные выводы полностью согласуются с выполненным ранее независимым определением (см. выше).

Проведенный аналогичным образом анализ для смеси Z-4/E-4 позволил установить, что сигнал винильного протона при δ 7.63 м.д. отвечает Z-4, а сигнал при δ 7.12 м.д. — E-4-изомеру (см. рис. 1, b). Соотношение Z-4 : E-4 составляет 1 : 4. Следует особо подчеркнуть, что определение стереохимического строения продуктов присоединения арилпроизводных к фенилацетилену представляет собой непростую задачу для классической экспериментальной методики. Совместный анализ экспериментальных и теоретических данных существенно облегчает ее решение.

Таким образом, сопоставление экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов ЯМР ^{77}Se позволяет не только однозначно установить стереохимическое строение, но и выполнить отнесение линий в спектре ЯМР ^{77}Se . Как и следовало ожидать, в экспериментальных спектрах ЯМР $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ HMQC смесей Z-1/E-1 и Z-4/E-4 наибольшее расстояние между компонентами кросс-пика винильных протонов наблюдается в случае взаимодействия Z-1—Se(1) и Z-4—Se(1), что соответствует КССВ $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ $^3J_{\text{trans}} = 14.5$ Гц и $^3J_{\text{cis}} = 8.8$ Гц (см. рис. 1, b). Данный факт может служить независимым подтверждением корректности отнесения линий в спектре ЯМР ^{77}Se .

Анализ параметров корреляционной зависимости между экспериментальными и рассчитанными значениями химических сдвигов ЯМР ^{77}Se изученных соединений 1—4 (рис. 3) позволяет сделать вывод об универсальности предлагаемого подхода.

Выбор оптимальной методики квантово-химического расчета. Точность воспроизведения экспериментальных значений химических сдвигов ЯМР при квантово-химических расчетах зависит от выбранного стандарта. Чем ближе по строению выбранный стандарт и исследуемое вещество, тем большей точности можно ожидать за счет компенсации ошибок.

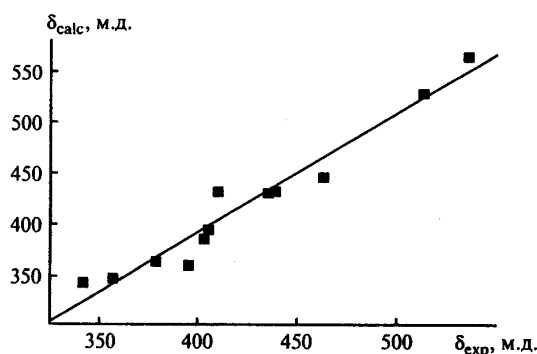


Рис. 3. Корреляция экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов ЯМР ^{77}Se для бис(фенилселено)алкенов 1—4. Параметры линейной регрессии $Y = A + BX$: $A = -73 \pm 36$, $B = 1.2 \pm 0.1$, $R = 0.975$ ($n = 12$).

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что использование Me_2Se в качестве стандарта приводит к наименее точным результатам (среднее отклонение 29.7 м.д.). Гораздо большей точности можно достичь, взяв в качестве стандартов Ph_2Se и $\text{Ph}-\text{Se}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (средние отклонения от экспериментальных значений 13.1 и 14.7 м.д. соответственно). Изоструктурный фрагмент $\text{Ph}-\text{Se}-\text{CH}=\text{CH}_2$, наиболее близкий к исследованным винилселенидам, обеспечивает хорошую точность в нормировании шкалы химических сдвигов ЯМР ^{77}Se при оптимальных затратах вычислительных ресурсов.

Поскольку в предлагаемом подходе определение стереохимического строения проводят с использованием результатов корреляционного анализа (см. рис. 3), эффективность метода не зависит от выбора стандарта. При вариации стандарта неточности в расчете величин химических сдвигов отражаются на величине отрезка, отсекаемого на оси y . В частности, для всех использованных стандартов (см. табл. 1) получен одинаковый результат в стереохимическом отнесении сигналов. Возможно прямое использование рассчитанных значений химических сдвигов без приведения к стандартной шкале ЯМР (см. далее). Это является существенным достоинством предлагаемого подхода.

При оптимизации геометрии желательно использовать базис с псевдопотенциалом как для экономии вычислительных ресурсов, так и для повышения точности определения геометрических параметров. Од-

Таблица 1. Зависимость рассчитанных методом B3LYP/6-311G(d) значений химических сдвигов ^{77}Se (δ_{calc}) от выбора стандарта

Соединение	Атом	δ_{calc} , м.д.			$\delta_{\text{ср}}$, м.д.
		Me_2Se	Ph_2Se	$\text{PhSeCH}=\text{CH}_2$	
Z-1	Se(1)	318.2	351.1	348.0	356.7
	Se(2)	416.6	449.4	446.4	462.9
E-1	Se(1)	401.3	434.2	431.1	435.1
	Se(2)	535.2	568.0	565.0	535.5

Таблица 2. Рассчитанные (δ_{calc}) и экспериментальные (δ_{exp}) значения химических сдвигов ^{77}Se для соединений 2—4

Соединение	Атом	δ_{calc}^*	δ_{exp}
		м.д.	
Z-2	Se(1)	364.1	378.4
	Se(2)	386.2	403.0
E-2	Se(1)	469.8	—
	Se(2)	397.6	—
Z-3	Se(1)	395.2	405.1
	Se(2)	343.7	341.5
E-3	Se(1)	408.5	—
	Se(2)	454.7	—
Z-4	Se(1)	360.8	395.1
	Se(2)	432.5	438.8
E-4	Se(1)	528.7	513.1
	Se(2)	432.2	409.9

* Расчет методом V3LYP/6-311G(d) с использованием $\text{PhSeCH}=\text{CH}_2$ в качестве стандарта.

нако такой базис малопригоден для расчета химических сдвигов ЯМР. Именно ближайšie к ядру электроны вносят наибольший вклад в его экранирование, и их описание остовным псевдопотенциалом не позволяет получить хорошие результаты. При использовании методики GIAO методом V3LYP/Lan12dz различия в химических сдвигах ЯМР ^{77}Se для соединений 1—4 не превышают 10 м.д. при экспериментальных различиях до 200 м.д. (табл. 1 и 2). Точечный расчет GIAO с привлечением больших полноэлектронных базисов существенно повышает точность вычислений. Как видно из табл. 3, использование дважды расщепленного базиса 6-31G(d) дает невысокую точность (среднее отклонение 38.1 м.д.). Приемлемым уровнем теории является V3LYP/6-311G(d), который позволяет добиться среднего отклонения рассчитанных химических сдвигов ЯМР от экспериментальных значений в 14.7 м.д. (см. табл. 1). Дальнейшее увеличение размера базиса не вызывает существенного повышения качества расчета; добавление диффузных и поляризационных р-функций приводит к небольшим изменениям химических сдвигов (см. табл. 3).

Приведенные в табл. 1 и 2 экспериментальные и рассчитанные значения химических сдвигов ЯМР находятся в хорошем соответствии (см. рис. 3), погрешность расчета не превышает 10%. Гораздо большей точности удастся достичь при расчете разностей $\Delta\delta =$

Таблица 3. Зависимость рассчитанных методом V3LYP значений химических сдвигов ^{77}Se (δ_{calc} , м.д.) от выбора базиса (результаты расчета V3LYP/6-311G(d) см. табл. 1)*

Соединение	Атом	6-31G(d)	6-311+	6-311+	6-311++
		G(d)	G(d)	G(dp)	G(dp)
Z-1	Se(1)	302.7	346.6	343.8	342.6
	Se(2)	455.2	435.7	433.2	430.8
E-1	Se(1)	372.3	431.0	428.6	428.1
	Se(2)	563.3	560.1	557.3	556.3

* В качестве стандарта использовали $\text{PhSeCH}=\text{CH}_2$.

$\delta_{\text{Se}(1)} - \delta_{\text{Se}(2)}$, что и обуславливает хорошую применимость предлагаемого подхода.

Предлагаемый метод установления стереохимического строения и отнесения химических сдвигов гетероядерных спектров ЯМР может оказаться полезным при исследовании не только селенпроизводных, но и ряда других бис-элементзамещенных алкенов. Подробное изучение сферы его приложения является предметом проводимого в настоящее время исследования.

Экспериментальная часть

Постановка ЯМР-экспериментов. Химический сдвиг вещества (δ_{exp}) рассчитывали по формуле

$$\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{comp}} - \delta_{\text{ref}} + \delta_{\text{ref}}^0 \quad (1)$$

где δ_{comp} — измеренный химический сдвиг вещества, δ_{ref} — измеренный химический сдвиг стандарта, δ_{ref}^0 — химический сдвиг, приписываемый стандарту.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker DRX-500» с рабочими частотами 500.1, 125.8 и 95.4 МГц для ядер ^1H , ^{13}C и ^{77}Se соответственно, растворитель — CDCl_3 . Все измерения проводили при -20°C . Для постановки гомоядерных ЯМР-экспериментов использовали методики NOESY^{17,18} и LR-COSY.¹⁹

Эксперимент HMQC $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$.^{20,21} Спектр регистрировали при длинах 90-градусных импульсов по ^1H и ^{77}Se , равных 12.5 и 16.0 мкс соответственно; релаксационная задержка — 2 с; задержка на эволюцию вектора намагниченности $\Delta = (2J_{\text{H-Se}})^{-1} = 100$ мс (оптимизирована для $J_{\text{H-Se}} = 5$ Гц). Время накопления спада свободной индукции 0.35 с, ширина спектральных окон 3000 и 25000 Гц для ^1H (F2) и ^{77}Se (F1) соответственно. Накоплено по восемь сканов для каждого из 256 инкрементов по t_1 . Выбор путей переноса намагниченности осуществляли с помощью импульсных градиентов поля в соотношении 50.0 : 30.0 : 35.3 (импульс 1 мс, задержка 100 мкс). Двумерная матрица заполнена нулями до размера 2048×2048 и обработана с использованием алгоритма линейного предсказания перед фурье-преобразованием.

Соединения 1—4 синтезированы путем катализируемой комплексами Pd реакции присоединения дифенилдиселенида к алкинам согласно описанной ранее методике¹⁵. Смесь Z/E- α,β -бис(фенилселено)стирола (Z/E-4) разделить хроматографически не удалось и эксперимент ЯМР $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ HMQC проводили непосредственно с реакционной массой.

Метил-(Z)-2,3-бис(фенилселено)акрилат (Z-1). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 8.92 (с, 1 H, HC=); 7.62, 7.51 (оба м, по 2 H, Ph); 7.38, 7.29 (оба м, по 3 H, Ph); 3.71 (с, 3 H, OMe). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ , м.д.): 164.0, 158.7, 133.6, 131.5, 129.9, 129.8, 129.6, 129.2, 128.6, 127.2, 120.2, 52.7.

Метил-(E)-2,3-бис(фенилселено)акрилат (E-1). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 7.92 (с, 1 H, HC=); 7.49 (м, 4 H, Ph); 7.32 (м, 6 H, Ph); 3.83 (с, 3 H, OMe). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 МГц, δ , м.д.): 166.5, 151.8, 132.9, 132.8, 132.7, 130.2, 129.4, 129.3, 128.2, 127.7, 114.4, 52.8.

(Z)-N,N-Диметил-2,3-бис(фенилселено)аллиламин (Z-2). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 7.59 (м, 4 H, Ph); 7.31 (м, 6 H, Ph); 7.28 (с, 1 H, HC=); 3.04 (с, 2 H, $-\text{CH}_2-$); 2.22 (с, 6 H, Me). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ , м.д.): 133.0, 132.9, 132.8, 131.2, 130.9, 129.4, 129.3, 129.1, 127.5, 127.2, 67.3, 45.0.

(Z)-2,3-Бис(фенилселено)аллиловый спирт (Z-3). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 7.60, 7.56 (оба м, по 2 H, Ph); 7.41 (с, 1 H, HC=); 7.31 (м, 6 H, Ph); 4.17 (с, 2 H, $-\text{CH}_2-$). Спектр

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ , м.д.): 133.5, 133.2, 132.4, 132.1, 130.3, 129.4, 129.3, 128.6, 127.8, 127.5, 67.5.

Методика квантово-химических расчетов. Оптимизацию геометрии и расчет химических сдвигов ЯМР проводили методом функционала плотности с использованием гибридного потенциала B3LYP.^{22–24} Геометрия изученных молекул оптимизирована методом B3LYP/Lan12dz. Тип найденных стационарных точек проверяли на отсутствие мнимых собственных значений матрицы вторых производных энергии. Расчет химических сдвигов ЯМР выполняли в рамках приближения GIAO⁸ с использованием стандартных DZ- и TZ-базисных наборов^{25,26}. Все вычисления проводили при помощи программного комплекса GAUSSIAN-98.²⁷

Для квантово-химического определения химических сдвигов проводят расчет для стандарта и искомого вещества одним и тем же методом. В качестве стандартов использовали стабильные соединения, химический сдвиг которых известен, например Me_2Se ($\delta_{\text{ref}}^0 = 0.0$ м.д.),²⁸ Ph_2Se ($\delta_{\text{ref}}^0 = 416.5$ м.д.),²⁸ $\text{PhSeCH}=\text{CH}_2$ ($\delta_{\text{ref}}^0 = 395.5$ м.д.).¹⁴ Химический сдвиг вещества (δ_{calc}) определяли по формуле

$$\delta_{\text{calc}} = \delta_{\text{ref}}^* - \delta_{\text{comp}}^* + \delta_{\text{ref}}^0 \quad (2)$$

где δ_{ref}^* — рассчитанный химический сдвиг стандарта, δ_{comp}^* — рассчитанный химический сдвиг вещества. При изменении знаков в уравнении (2) по сравнению с уравнением (1) учитывали принятое в спектроскопии ЯМР соглашение о слабопольном сдвиге сигналов при повышении частоты резонанса (о шкалах химических сдвигов ЯМР см. лит.²⁹, об относительных знаках резонансных частот — лит.³⁰).

Авторы выражают благодарность Ю. А. Стреленко за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Список литературы

1. *Catalytic Heterofunctionalization*, Eds. A. Togni and H. Grützmaier, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
2. I. P. Beletskaya and C. Moberg, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3435.
3. О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Трегер, *Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология*, под ред. О. Н. Темкина, Химия, Москва, 1991, 416 с.
4. A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
5. *Молекулярные структуры: Прецизионные методы исследования*, под ред. А. Доменикано, И. Харгиттай, Мир, Москва, 1997, 671 с. [*Accurate Molecular Structure: Their Determination and Importance*, Eds. A. Domenicano and I. Hargittai, Oxford University Press, Oxford, 1992].
6. D. Neuhaus and M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH, New York, 1989.
7. M. P. Williamson, in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Eds. D. M. Grant and R. K. Harris, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1996, **5**, p. 3262.
8. K. Wolinski, J. F. Hilton, and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8251.
9. R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, 1974, **27**, 789.
10. W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, 300 pp.
11. T. Helgaker, M. Jaszunski, and K. Ruud, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 293.
12. J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 5497.
13. G. Rauhut, S. Puyear, K. Wolinski, and P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 6310.
14. W. Nakanishi and S. Hayashi, *J. Phys. Chem., A*, 1999, **103**, 6074.
15. V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, G. G. Aleksandrov, and I. L. Eremenko, *Organometallics*, 2003, **22**, 1414.
16. H. Kuniyasu, A. Ogawa, S.-I. Miyazaki, I. Ryu, N. Kambe, and N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9796.
17. G. Bodenhausen, H. Kogler, and R. R. Ernst *J. Magn. Reson.*, 1984, **58**, 370.
18. R. Wagner and S. Berger, *J. Magn. Reson., Ser. A*, 1996, **123**, 119.
19. A. Bax and R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, 1981, **44**, 542.
20. J. Ruiz-Cabello, G. W. Vuister, C. T. W. Moonen, P. van Gelderen, J. S. Cohen, and C. M. van Zijl, *J. Magn. Reson.*, 1992, **100**, 282.
21. W. Willker, D. Leibfritz, R. Kerssebaum, and W. Bermel, *Magn. Reson. Chem.*, 1993, **31**, 287.
22. A. D. Becke, *Phys. Rev., A*, 1988, **38**, 3098.
23. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev., B*, 1988, **37**, 785.
24. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
25. R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724.
26. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650.
27. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *GAUSSIAN-98, Rev. A.7*, Gaussian, Pittsburgh (PA), 1998.
28. H. Duddle, *Prog. NMR Spectrosc.*, 1995, **27**, 1.
29. H. Gunther, *NMR Spectroscopy*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1996, 581 pp.
30. M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.*, 1997, **126**, 164.

Поступила в редакцию 2 апреля 2003