

На правах рукописи



РУСАКОВ ЮРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ
ЯДЕР СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иркутск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН (ИрИХ СО РАН)

Официальные оппоненты:

Клочков Владимир Васильевич
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное
учреждение высшего профессионального
образования «Казанский (Приволжский)
федеральный университет».

Чертков Вячеслав Алексеевич
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В.
Ломоносова».

Руссавская Наталья Владимировна
доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Иркутский государственный
университет путей сообщения».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт органической
химии им. Н. Д. Зелинского Российской
академии наук»

Защита состоится «15» июня 2022 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета 24.2.306.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г.
Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Иркутского
государственного университета: www.isu.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя, заверенные
печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета
по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «___» апреля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.306.04, к.х.н., доцент

А. А. Курохтина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Химия соединений селена и теллура в настоящее время представляет большой интерес для многих областей промышленности, от фоточувствительной электроники до фармацевтической промышленности. Селеносодержащие соединения имеют широкий спектр применения в биохимии и медицине, например, селен является важным элементом в биохимии теплокровных, поскольку входит в состав белков плазмы крови в виде остатков селеносодержащей аминокислоты – селеноцистеина. Биохимические применения соединений теллура развиты в меньшей степени, в частности, из-за высокой токсичности в достаточно низких концентрациях. Соединения селена и теллура широко применяются в различных промышленных областях, таких как фотоэлектроника, производство солнечных батарей, полупроводников и наноматериалов. Селено- и теллуросодержащим соединениям уделяется большое внимание в современном материаловедении.

Анализ спектров ЯМР постепенно стал неотъемлемой частью физико-химического исследования структуры селено- и теллуросодержащих соединений. Однако, несмотря на большую практическую значимость спектроскопии ЯМР ^{77}Se и ^{125}Te , квантово-химическое моделирование спектров ЯМР развивается очень медленно. Особенно остро стоит проблема адекватного расчета констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) с участием селена и теллура, которые могут представлять собой очень эффективный инструмент стереохимического анализа различных селено- и теллуруорганических соединений. Расчет таких КССВ требует, с одной стороны, особых базисных наборов для атомов селена и теллура, и, с другой стороны, особых вычислительных подходов, сочетающих в себе достаточно высокий уровень описания эффектов электронной корреляции и релятивистских эффектов при приемлемых затратах компьютерных ресурсов. На момент начала данной работы исследований с привлечением расчетов КССВ с участием селена и, особенно, теллура в мировой литературе было представлено очень мало. Эти расчеты проводились на низком уровне теории и демонстрировали крайнюю неэффективность их применения на практике в силу недостаточной точности результатов в сравнении с экспериментом. В случае КССВ с участием теллура проблема носила катастрофический характер и заключалась в полном отсутствии тенденции к улучшению качества расчетов, так как во многих случаях теоретические и экспериментальные данные различались в десятки раз. Таким образом, развитие высокоточной и эффективной методологии квантово-химического расчета КССВ с участием селена и теллура и изучение их стереоспецифичности с помощью разработанной методологии имеет первостепенную важность в задачах установления стереохимического строения селено- и теллуруорганических соединений методами ЯМР.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 14-13-00215), РФФИ (№ 08-03-00021), РФФИ (№ 11-03-00022), РФФИ (№ 11-03-00022а), РФФИ (№ 10-03-00256а), РФФИ (№ 14-03-00218а), а также в рамках выполнения госбюджетной темы НИР ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН за период с 2008 по 2021 гг. (Проект V.44.1.2) по теме "Исследование особенностей строения и физико-химических свойств новых целевых гетероатомных и элементоорганических соединений на молекулярном и супрамолекулярном уровнях методами спектроскопии и квантовой химии".

Основные цели работы: Разработка высокоточной методологии расчета констант спин-спинового взаимодействия с участием ядер селена и теллура. Изучение стереохимических особенностей этих констант на предмет их применимости для практического анализа строения селено- и теллуросодержащих соединений.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые были проведены высокоуровневые коррелированные квантово-химические расчеты прямых, геминальных и вицинальных КССВ с участием селена и теллура с рассмотрением роли релятивистских эффектов в широком ряду селено- и теллуруорганических соединений. При этом впервые

было проведено подробное теоретическое изучение стереохимического поведения КССВ с участием селена и теллура. Разработаны и апробированы новые специализированные J -ориентированные базисные наборы для атомов селена и теллура. Результаты данной работы могут служить эффективным инструментом структурного анализа селено- и теллуруорганических соединений.

Достоверность и надежность полученных результатов. Полученные теоретические результаты достоверны, выводы объективны и научно обоснованы. Диссертация выполнена на хорошем научном уровне с привлечением современных вычислительных и экспериментальных методов исследования. Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Личный вклад автора. Все изложенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований были представлены на Российских и международных конференциях. По теме диссертации опубликованы 4 обзора, 18 статей, и 11 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы и одного приложения. Работа изложена на 342 страницах, содержит 59 рисунков и 46 таблиц. Список цитируемой литературы включает 517 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

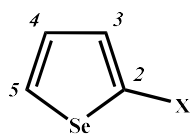
Первая глава посвящена теоретическим основам явления ЯМР. В нем кратко рассмотрены основные выражения для тензора ядерного спин-спинового взаимодействия в рамках нерелятивистского и релятивистского представлений. Также в первой главе кратко представлены современные релятивистские и нерелятивистские квантово-химические методы расчета констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) и основные факторы, влияющие на точность их расчета. В конце первой главы представлен литературный обзор, в котором кратко освещены работы по квантово-химическим расчетам КССВ с участием селена и теллура, предшествующих данному исследованию.

ГЛАВА 2. КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$

Впервые проведен подробный анализ факторов точности расчета КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ на разных уровнях неэмпирической теории. Особое место в данных исследованиях занимает изучение стереохимического поведения КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$, связанное с ориентационным эффектом неподеленной электронной пары селена. Найденные закономерности позволили решить ряд интересных задач, связанных с определением стереохимического строения новых селеносодержащих гетероциклов и селанилалкенов с открытой цепью на основе высокоточного расчета КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в сочетании с их экспериментальным измерением.

Изучение влияния базисного набора на точность расчета КССВ $J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ на примере ряда 2-замещенных селенофенов

Были впервые изучены методики расчета геминальных и вицинальных КССВ $J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ на примере ряда 2-замещенных селенофенов:



X = H (1), Cl (2), CN (3), CHO (4),
COCH₃ (5), COOH (6), CH=NOH (7).

1-7

При этом были рассмотрены методы SOPPA, SOPPA(CCSD) и DFT(B3LYP) и четыре типа базисных наборов на селене: aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ-su2 и cc-pVTZ-su2 и специализированный базис aug-cc-pVTZ-J, предложенный в рамках данной работы впервые. Базисный набор aug-cc-pVTZ-J был предоставлен профессором Зауэром для оценки его работоспособности. Методы SOPPA и SOPPA(CCSD) дали намного более точные результаты по сравнению с методом DFT(B3LYP), при этом SOPPA и SOPPA(CCSD) показали сопоставимую точность. Наибольшие отклонения от эксперимента продемонстрировали результаты, полученные при использовании стандартного оптимизированного по энергии базисного набора aug-cc-pVTZ, в то время как базисные наборы aug-cc-pVTZ-J и cc-pVTZ-su2 показали лучшую точность.

В таблице 1 представлены результаты расчетов КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в ряду 2-замещенных селенофенов **1-7**, проведенных в рамках метода SOPPA с использованием базисного набора aug-cc-pVTZ-J на селене и водороде, участвующих в КССВ, и cc-pVDZ – на остальном. Для каждой молекулы **1-7** была найдена равновесная геометрическая структура и переходные состояния (ПС). Локализация геометрии всех конформеров и переходных состояний проводилась на уровне MP2/6-311G** в рамках модели PCM(CHCl₃). Для соединений **1-3**, не имеющих вращательных конформеров, было локализовано по одной равновесной структуре. Для соединений **4-7**, кроме локализованных конформеров, были найдены переходные состояния, для которых гармонический колебательный анализ показал наличие одной мнимой частоты. Итоговые значения КССВ, $J_{\text{усред}}$, для конформационно-лабильных соединений **4-7** рассчитывались с учетом заселенностей конформеров. Экспериментальные данные были получены в ходе данной работы из протон-связанных ЯМР ^{77}Se спектров, зарегистрированных на спектрометре Bruker AVANCE 400 МГц (^{77}Se , 76,34 МГц) при температуре 25°C.

Таблица 1. Геминальные и вицинальные КССВ $J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ (Гц) в 2-замещенных селенофенах **1-7**, рассчитанные на уровне SOPPA с использованием базисного набора aug-cc-pVTZ-J.

Молекула	КССВ	$J_{\text{усред}}$	Эксп.	Молекула	КССВ	$J_{\text{усред}}$	Эксп.
1	$^2J(\text{Se}, \text{H}-2)$	46.40	47.6	5	$^2J(\text{Se}, \text{H}-5)$	41.22	44.8
	$^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$	9.82	9.4		$^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$	6.06	5.5
2	$^2J(\text{Se}, \text{H}-5)$	45.54	46.9	6	$^3J(\text{Se}, \text{H}-4)$	6.65	6.7
	$^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$	5.16	4.5		$^2J(\text{Se}, \text{H}-5)$	42.19	45.3
3	$^3J(\text{Se}, \text{H}-4)$	8.17	7.0	7	$^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$	5.42	5.5
	$^2J(\text{Se}, \text{H}-5)$	44.82	48.3		$^3J(\text{Se}, \text{H}-4)$	7.50	7.6
4	$^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$	4.87	3.9	$^2J(\text{Se}, \text{H}-5)$	39.91	42.4	
	$^3J(\text{Se}, \text{H}-4)$	8.29	7.8		$^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$	5.43	5.1
	$^2J(\text{Se}, \text{H}-5)$	42.06	45.6		$^3J(\text{Se}, \text{H}-4)$	6.25	6.0
	$^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$	5.14	4.9		$^3J(\text{Se}, \text{H}_{\text{CN}})$	18.86	17.7
	$^3J(\text{Se}, \text{H}-4)$	6.91	6.9				
	$^3J(\text{Se}, \text{H}_{\text{CO}})$	9.11	8.4				

Данные таблицы 1 демонстрируют высокую точность расчета геминальных и вицинальных КССВ $J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$. Таким образом, на примере ряда 2-замещенных селенофенов было показано, что методика расчета КССВ $^{2,3}J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$, основанная на методе SOPPA с применением базисных наборов aug-cc-pVTZ-J в сочетании с конформационным анализом на

уровне MP2/6-311G*, обеспечивает хорошую точность в сравнении с экспериментом. Было установлено, что некоторым геминальным и вицинальным КССВ $J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ в изученном ряду 2-замещенных селенофенов 1-7 присуще свойство стереоспецифичности к углу поворота заместителя.

Сtereохимические особенности КССВ $^2J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ и $^3J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$, включающих в путь передачи sp^3 -гибридизованные углероды

Подробное теоретическое исследование стереохимического поведения геминальных и вицинальных селен-протонных КССВ было проведено на примере двух модельных соединений с sp^3 -углеродами, а именно, диметил селенида (8) и диэтилселенида (9).

Для диметил селенида (8) была построена теоретическая зависимость КССВ $^2J(\text{Se}, \text{H})$ от угла поворота первой метильной группы относительно C-Se связи с второй метильной группой, т.е. от диэдрального угла $\varphi = \text{C-Se-C-H}_x$ (рис. 1). Расчеты значений КССВ проводились на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J//cc-pVDZ. При этом, в рамках формализма NJC были выделены основные орбитальные вклады, ответственные за наблюдаемое стереохимическое поведение.

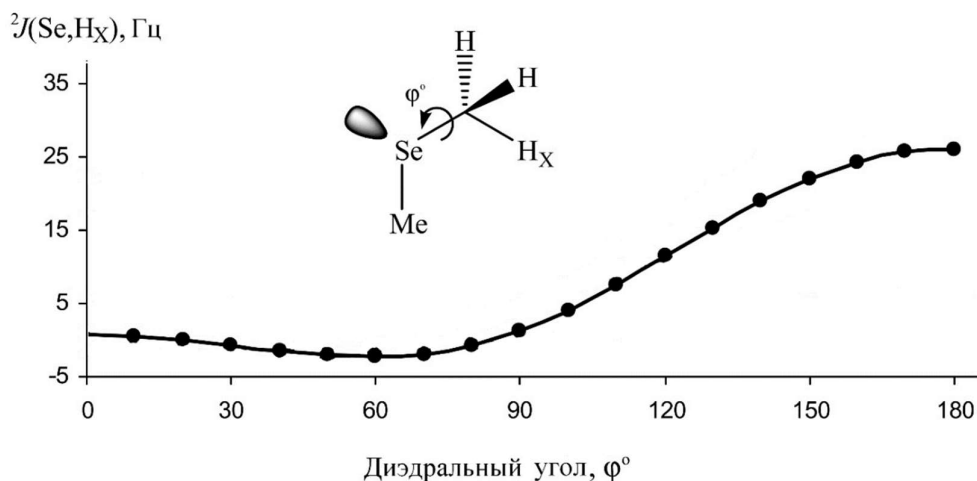


Рисунок 1. Зависимость геминальной КССВ $^2J(\text{Se}, \text{H})$ в диметил селениде (8) от диэдрального угла $\varphi = \text{C-Se-C-H}_x$. Значение угла $\varphi = 0^\circ$ соответствует *цисоидному* расположению связей C-H_x и Se-C.

Как видно из рис. 1, КССВ $^2J(\text{Se}, \text{H})$ имеет практически нулевые значения в диапазоне $\varphi = 0 - 90^\circ$ и резко увеличивается от 0 до 25 Гц при изменении угла φ от 90° до 180° . Было установлено, что основные вклады в геминальную селен-протонную КССВ, отвечающие за данное стереохимическое поведение, обеспечиваются Льюисовскими стерическими взаимодействиями связывающей орбитали C-H_x и НЭП селена σ -типа. Следует отметить, что вклады, вовлекающие НЭП селена π -типа оказались несущественными в плане формирования наблюдавшейся зависимости.

Вицинальная КССВ $^3J(\text{Se}, \text{H})$ в диэтил селениде (9) определяется двумя углами: первый – угол поворота вокруг связи C-C (φ_1) в этильном фрагменте и второй – угол поворота самого этильного фрагмента вокруг связи Se-C (φ_2). Для диэтил селенида была рассчитана трехмерная поверхность $^3J(\text{Se}, \text{H}_A) = f(\varphi_1, \varphi_2)$ (рис. 2), которая характеризуется глобальным максимумом в 38 Гц (A) при $\varphi_1 = \varphi_2 = 180^\circ$, двумя локальными максимумами в 28 Гц (B) в точках $(0^\circ, 180^\circ)$ и $(0^\circ, 360^\circ)$ и двумя минимумами -2 Гц (C) в точках $(90^\circ, 180^\circ)$ и $(270^\circ, 180^\circ)$. Максимумы A и B на поверхности $^3J(\text{Se}, \text{H}_A) = f(\varphi_1, \varphi_2)$ соответствуют *трансидному* и *цисоидному* взаимному

расположению ядер, участвующих в спин-спиновом взаимодействии, с одновременной *цисоидной* ориентацией НЭП атома селена по отношению к связи С–С. Минимум 3J соответствует ортогональному взаимному расположению ядер, участвующих в спин-спиновом взаимодействии. Это схематично представлено на рис. 3.

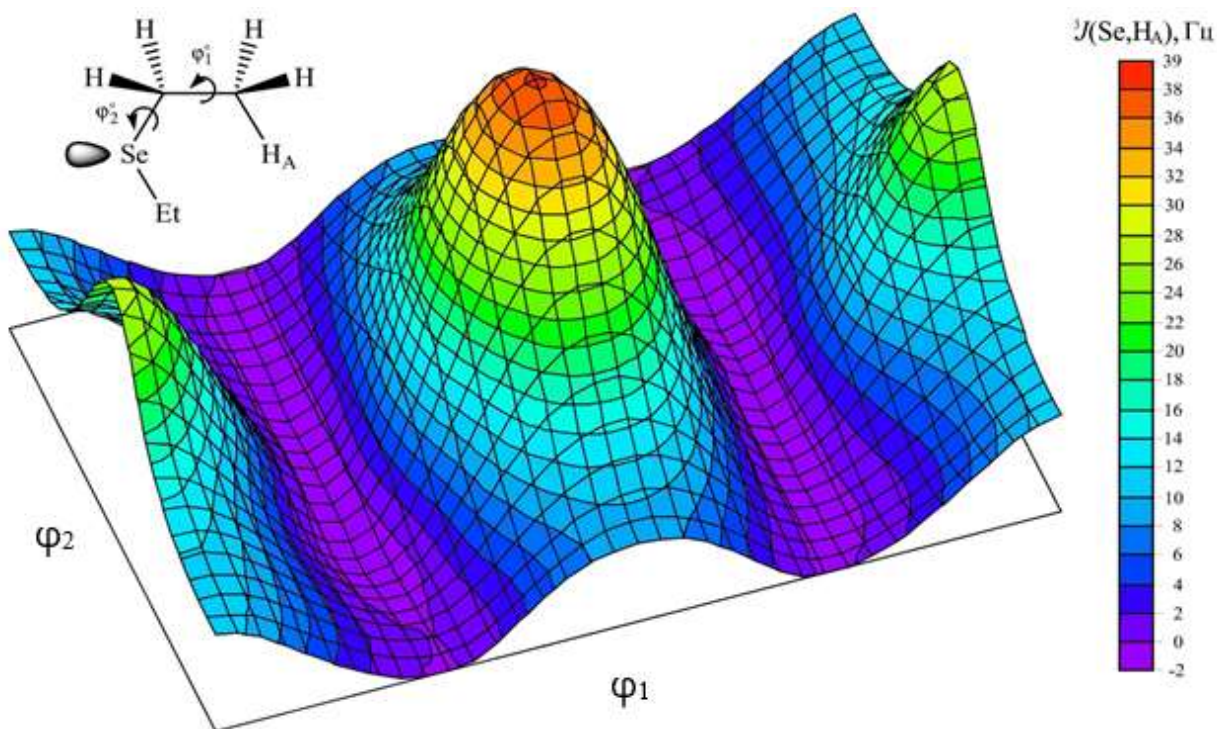


Рисунок 2. Трехмерная поверхность вицинальной КССВ $^3J(\text{Se}, \text{H})$ в диэтил селениде (9), $^3J(\text{Se}, \text{H}) = f(\varphi_1, \varphi_2)$.

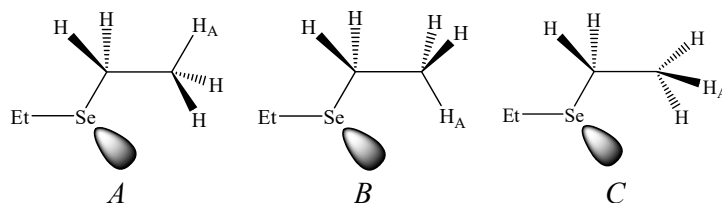


Рисунок 3. Конформации диэтил селенида, соответствующие экстремумам $^3J(\text{Se}, \text{H})$.

Для объяснения формы полученной трехмерной поверхности $^3J(\text{Se}, \text{H}_A) = f(\varphi_1, \varphi_2)$ были построены ее срезы для угла $\varphi_2 = 180^\circ$, где $^3J(\text{Se}, \text{H}) = f(\varphi_1)$, и для угла $\varphi_1 = 180^\circ$, где $^3J(\text{Se}, \text{H}) = f(\varphi_2)$, с выделением главных вкладов в формализме NJC. Соответствующие графики представлены на рис. 4 и 5. Как следует из графика 4, вицинальная КССВ $^3J(\text{Se}, \text{H})$ при изменении угла φ_1 проявляет ярко выраженную зависимость Карплусовского типа, которая характеризуется диапазоном изменения величины почти в 40 Гц. В то же время поворот этильной группы по углу φ_2 приводит к плавному увеличению данной КССВ от 10 до 40 Гц. В последнем случае, согласно проведенному анализу NJC, такое изменение практически полностью определяется ориентационным эффектом НЭП селена σ -типа (Льюисовский стерический вклад от $n_\sigma(\text{Se})$). Таким образом, общее стереохимическое поведение $^3J(\text{Se}, \text{H})$, рассмотренное на примере диэтил селенида (рис. 2), определяется суперпозицией двух эффектов: ориентационным эффектом НЭП селена σ -типа и Карплусовской зависимостью.

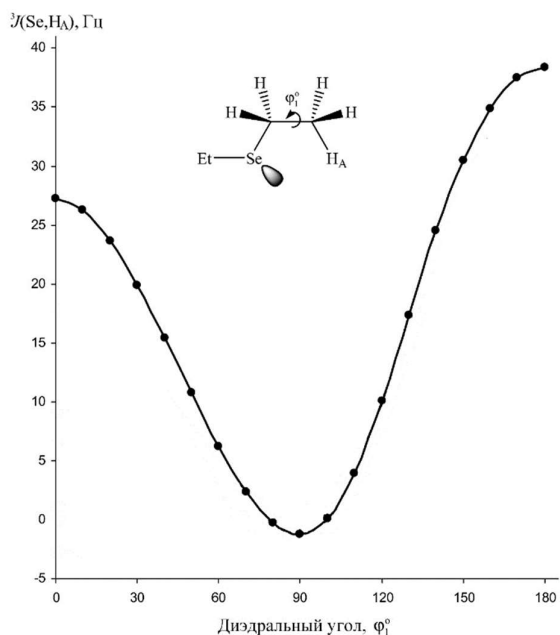


Рисунок 4. Зависимость КССВ ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$ в молекуле **9** от диэдрального угла φ_1 при $\varphi_2 = 180^\circ$.

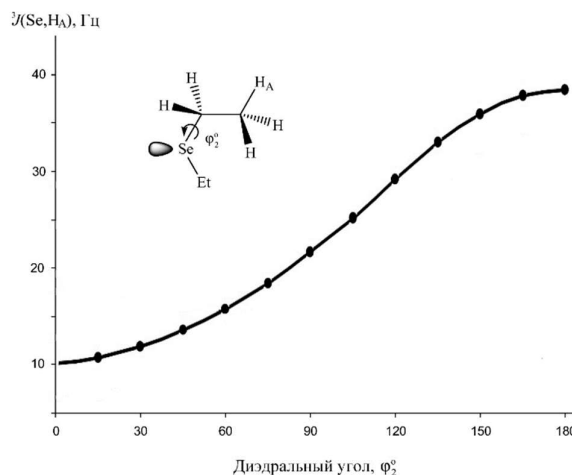
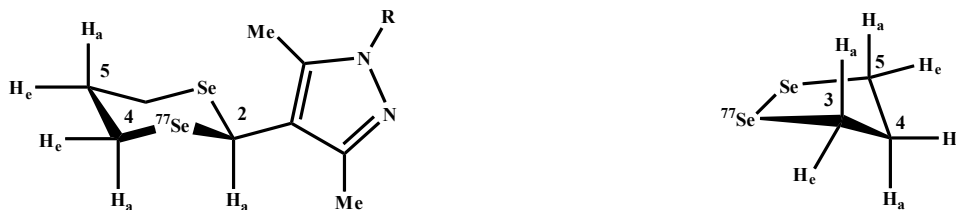


Рисунок 5. Зависимость КССВ ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$ в молекуле **9** от диэдрального угла φ_2 при $\varphi_1 = 180^\circ$.

Полученные зависимости геминальной и вицинальной КССВ $J(\text{Se}, \text{H})$ в модельных соединениях **8** и **9** были успешно применены для спектрального отнесения сигналов протонов в ряду пиразольных производных 1,3-диселенана (**10-14**) и родственном им 1,2-диселенолане (**15**)



R = Me (10), *n*-Pr (11), *i*-Pr (12), $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (13), CH_2Ph (14).

15

С точки зрения стереохимических особенностей КССВ ${}^{77}\text{Se}-{}^1\text{H}$, данные соединения исключительно интересны в связи с проявлением эффекта неподеленной электронной пары селена. Действительно, для селен-протонных констант, включающих атомы водорода в экваториальном и аксиальном положении 1,3-диселенанового и 1,2-диселеноланового циклов, ориентация неподеленной пары селена по отношению к пути спин-спинового взаимодействия ${}^{77}\text{Se}-{}^1\text{H}$ существенно различается, что проявляется в резком различии соответствующих КССВ.

Для изучения конформационного строения соединений **10-14** был проведен теоретический поиск конформеров на примере простейшего представителя ряда – соединения **10**, на уровне MP2/6-311G**. В результате было локализовано два конформера *A* и *B*, связанных с внутренним вращением 1,3-диселенанового цикла относительно пиразольного фрагмента, заселенности которых при температуре 300°K составляют, соответственно, 80 и 20 %. Из всех конформаций, связанных с инверсией 1,3-диселенанового цикла в соединении **10**, стабильной оказалась только одна конформация типа *кресло* с экваториальным положением пиразольного фрагмента. Теоретический поиск конформеров в 1,2-диселенолане (**15**), также

выполненный на уровне MP2/6-311G**, привел к локализации одного дважды вырожденного конформера типа *конверт* и переходного состояния (ПС) с конформацией типа *твист*.

Теоретическое изучение констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ было проведено на примере соединений **10** и **15**. КССВ $^{2,3}J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ в соединении **10** и **15** были рассчитаны на уровне SOPPA/сс-pVTZ-su2 с учетом всех четырех нерелятивистских вкладов Рэмзи. Итоговые значения констант были вычислены с учетом заселенности конформеров. Экспериментальные значения КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в ряду замещенных 2-пиразолил-1,3-диселенанов **10-14** и 1,2-диселенолана **15** были получены из спектров $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ НМВС. Теоретические и экспериментальные результаты представлены в таблицах 2-4.

Из таблицы 2 видно, что усредненные значения сильно различаются между собой, а именно, аксиальные и экваториальные протоны при четвертом и пятом атомах углерода 1,3-диселенанового цикла в соединении **10** легко различимы на основе соответствующих констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$, что служит надежным средством спектральной идентификации этих протонов, находящихся при одном и том же атоме углерода. Полученные теоретические значения табл. 2 находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Это позволило сделать точное спектральное отнесение сигналов протонов в соединениях **10-14**.

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные значения КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ (в Гц) в 2-(1,3,5-триметил-1Н-пиразол-4-ил)-1,3-диселенане (**10**).

КССВ	Конф.	J	$J_{\text{усред}}$	$J_{\text{эксп}}$
$^2J(\text{Se}, \text{H}_{2a})$	A	-2.25	-2.15	(-)2.1
	B	-1.76		
$^2J(\text{Se}, \text{H}_{4a})$	A	-1.32	-1.19	(-)1.3
	B	-0.68		
$^2J(\text{Se}, \text{H}_{4e})$	A	27.38	27.22	30.5
	B	26.60		
$^3J(\text{Se}, \text{H}_{5a})$	A	4.05	4.00	3.6
	B	3.82		
$^3J(\text{Se}, \text{H}_{5e})$	A	12.81	12.75	11.1
	B	12.50		

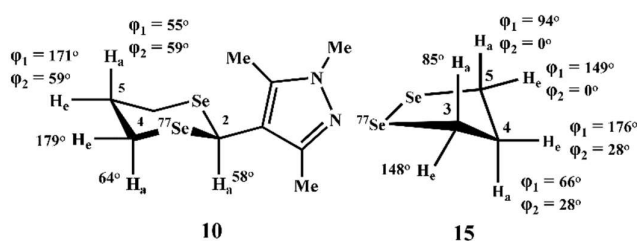


Таблица 3. Теоретические и экспериментальные значения КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ (в Гц) в 1,2-диселенолане (**15**).

КССВ	J	$J_{\text{усред}}$	$J_{\text{эксп}}$
$^2J(\text{Se}, \text{H}_{3a})$	2.38	14.74	15.2
$^2J(\text{Se}, \text{H}_{3e})$	27.09		
$^3J(\text{Se}, \text{H}_{4a})$	0.92	7.07	7.5
$^3J(\text{Se}, \text{H}_{4e})$	13.22		
$^3J(\text{Se}, \text{H}_{5a})$	-0.28	0.42	0.8
$^3J(\text{Se}, \text{H}_{5e})$	1.12		

Таблица 4. КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$, измеренные в ряду 2-(пиразол-4-ил)-1,3-диселенанов (**10-14**) (CDCl_3 , 25 °C, все значения приведены в Гц).

Соединение	$^2J(\text{Se}, \text{H}_{2a})$	$^2J(\text{Se}, \text{H}_{4a})$	$^2J(\text{Se}, \text{H}_{4e})$	$^3J(\text{Se}, \text{H}_{5a})$	$^3J(\text{Se}, \text{H}_{5e})$
10	2.1	1.3	30.5	3.6	11.1
11	2.5	1.4	30.7	2.9	10.8
12	2.0	1.1	31.1	3.2	9.7
13	2.1	1.0	31.0	3.1	10.7
14	2.2	0.8	30.9	3.0	10.9

Изучение констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в 1,2-диселенолане (**15**) представляет интерес, прежде всего, с точки зрения демонстрации точности используемой методики расчета констант с участием

ядер селена. Благодаря низкому барьеру перехода между вырожденными конформациями соединения **15**, аксиальные и экваториальные протоны цикла при одном и том же атоме углерода непрерывно переходят друг в друга и идентифицируются в спектре ЯМР как один сигнал при нормальной температуре. В таблице 3 представлены усредненные по конформациям теоретические значения констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ 1,2-диселенолана в сравнении с соответствующими экспериментальными данными.

Для того, чтобы объяснить наблюдающуюся существенную разницу в селен-протонных КССВ с участием экваториальных и аксиальных протонов в соединениях **10-15**, были использованы модельные графики, представленные на рис. 1 и 4. Так, малые значения геминальных констант с аксиальными протонами и, соответственно, большие значения этих констант с экваториальными протонами объясняются эффектом НЭП атома селена, то есть ориентацией связей C–H относительно неподеленной пары селена (рис. 1). В свою очередь, значительное различие вицинальных констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ с экваториальными и аксиальными протонами хорошо объясняется зависимостью Карплюсовского типа (рис. 4).

Таким образом, проведенное теоретическое исследование геминальной КССВ $^2J(\text{Se},\text{H})$ в диметил селениде и вицинальной КССВ $^3J(\text{Se},\text{H})$ в диэтилселениде показало, что эти КССВ демонстрируют ярко выраженное стереохимическое поведение. Впервые были рассчитаны и изучены зависимости геминальной и вицинальной КССВ $^{2,3}J(\text{Se},\text{H})$ через sp^3 -гибридизованные углероды от положения неподеленной пары селена σ -типа. Высококачественные квантово-химические расчеты КССВ $J(^{77}\text{Se},^1\text{H})$ в рамках метода SOPPA/cc-pVTZ-su2//aug-cc-pVTZ-J//cc-pVDZ вместе с конформационным анализом уровня MP2/6-311G** позволили успешно провести спектральное отнесение сигналов протонов в ряду пиррольных производных 1,3-диселенана и 1,2-диселенолана. А полученные модельные зависимости геминальной и вицинальной КССВ $J(\text{Se},\text{H})$ от внутренних вращений позволили объяснить наблюдаемые существенные различия в значениях геминальных и вицинальных селен-протонных КССВ с участием экваториальных и аксиальных протонов в этих соединениях.

Сtereохимические особенности КССВ $^2J(^{77}\text{Se},^1\text{H})$ и $^3J(^{77}\text{Se},^1\text{H})$, включающих в путь передачи sp^2 -гибридизованные углероды

Сtereохимические особенности КССВ $^2J(^{77}\text{Se},^1\text{H})$ и $^3J(^{77}\text{Se},^1\text{H})$ через sp^2 -гибридизованные углероды были систематически изучены впервые на высоком коррелированном теоретическом уровне на примере дивинил селенида (**16**) и 2-формилселенофена (**17**).

Для теоретического изучения конформационного строения дивинил селенида была построена поверхность потенциальной энергии (ППЭ) на уровне MP2/6-311G** в газовой фазе с учетом вращения обеих винильных групп вокруг связей Se–C. Анализ ППЭ дивинил селенида, показал наличие у молекулы трех истинных конформеров: наиболее предпочтительный четырехкратно вырожденный *син-s-цис-s-транс* конформер *A*, дважды вырожденный *анти-s-транс-s-транс* конформер *B* и дважды вырожденный *син-s-транс-s-транс* конформер *C*. Эти конформеры разделены пятью вырожденными седловыми областями переходных состояний. Заселенности локализованных истинных конформеров составляют $A:B:C = 72:18:10$.

Дивинил селенид характеризуется тремя КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$: геминальной константой $^2J(\text{Se},\text{H}_X)$, вицинальной *трансoidalной* константой $^3J(\text{Se},\text{H}_A)$ и вицинальной *цисoidalной* константой $^3J(\text{Se},\text{H}_B)$, которые были измерены в рамках данной работы из протонно-связанного спектра ЯМР ^{77}Se (CDCl_3 , $t = 25^\circ\text{C}$). В эксперименте все три константы попарно усредняются по двум винильным группам дивинил селенида вследствие свободного вращения вокруг связей Se–C.

Теоретические расчеты КССВ $^2J(\text{Se},\text{H}_X)$, $^3J(\text{Se},\text{H}_A)$ и $^3J(\text{Se},\text{H}_B)$ для трех конформеров дивинил селенида были выполнены на уровне SOPPA с учетом всех четырех

нерелятивистских вкладов в константу. Для атома селена и протонов, непосредственно участвующих в спин-спиновом взаимодействии, был использован базисный набор aug-сс-pVTZ-J. Расчет величин КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$, ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_B)$ подразумевает, с одной стороны, усреднение констант между двумя винильными группами в каждом конформере и, с другой стороны, усреднение получившихся значений по всем трем конформерам в соответствии с их заселенностями, определенными в рамках проведенного теоретического конформационного анализа. Полученные усредненные теоретические значения КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$, ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_B)$ в дивинил селениде (**16**), представлены в таблице 5 в сравнении с соответствующими экспериментальными значениями.

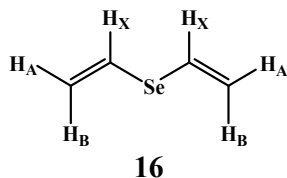


Таблица 5. КССВ ${}^{77}\text{Se}-{}^1\text{H}$ (в Гц) дивинил селенида (**16**), рассчитанные на уровне SOPPA/aug-сс-pVTZ-J и усредненные по конформерам, в сравнении с экспериментальными значениями.

КССВ	Конформер	J	$J_{\text{усред}}$	$J_{\text{эксп}}$
${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$	<i>A</i>	29.37	22.36	22.2
	<i>B</i>	4.77		
	<i>C</i>	3.49		
${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$	<i>A</i>	17.25	19.63	22.2
	<i>B</i>	25.57		
	<i>C</i>	26.11		
${}^3J(\text{Se}, \text{H}_B)$	<i>A</i>	8.61	9.09	9.8
	<i>B</i>	10.40		
	<i>C</i>	10.15		

Из данных, представленных в таблице 5, можно заметить, что величины констант ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$, ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_B)$ значительно различаются для разных конформеров. При этом конформационное усреднение константы очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. Обнаруженное различие КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$, ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_B)$ в различных конформерах дивинил селенида свидетельствует об ярко выраженной стереохимической зависимости этих констант от диэдральных углов поворота винильных групп вокруг связей Se–C.

Для изучения стереохимических особенностей поведения геминальных и вицинальных констант через sp^2 -гибридизованные углероды на уровне SOPPA/aug-сс-pVTZ-J были рассчитаны и построены зависимости величин всех трех констант ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$, ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_B)$ в молекуле **16** от углов поворота винильных групп (значение $\varphi = 0^\circ$ соответствует *s-транс* ориентации вращающейся винильной группы). Эти зависимости (рис. 6, 7) были получены впервые в рамках именно данной работы.

Как видно из рис. 6, геминальная КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$ демонстрирует наиболее ярко выраженную стереоспецифичность, меняясь от 0 Гц в *s-транс* ориентации ($\varphi = 0^\circ$) до 60 Гц в *s-цис* ориентации ($\varphi = 180^\circ$) винильной группы. С другой стороны, геминальная КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$ изменяется в очень узком диапазоне от -1 до +2 Гц, что говорит о незначительном пространственном взаимодействии связей C–H_X и C–H_X и, с другой стороны, связей C=C и C–H_X. Ярко выраженная зависимость КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$ объясняется эффектом неподеленной пары селена $n_\sigma(\text{Se})$. В *s-транс* ориентации вращающейся винильной группы, $n_\sigma(\text{Se})$ участвует в гиперконъюгативном взаимодействии с разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(\text{C}-\text{H}_X)$ с переносом электронной плотности с $n_\sigma(\text{Se})$ на разрыхляющую орбиталь связи $\sigma^*(\text{C}-\text{H}_X)$, что приводит к уменьшению КССВ. В *s-цис* ориентации вращающейся винильной группы (при значении диэдрального угла $\varphi = 180^\circ$) пространственная близость связи C–H_X и НЭП σ -типа атома селена ведет к их прямому стерическому взаимодействию и увеличению значения константы ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$.

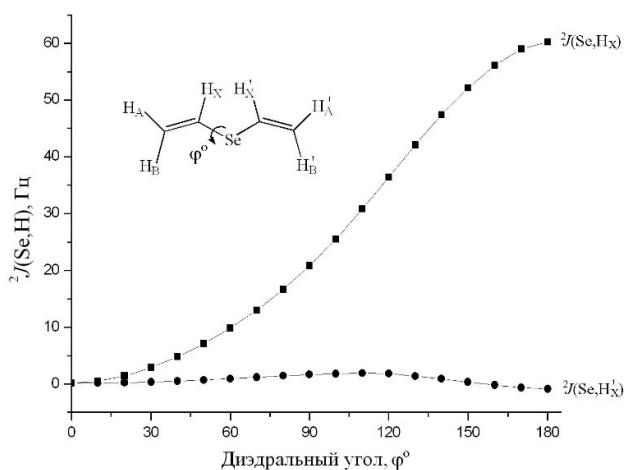


Рисунок 6. Зависимости геминальных селен-протонных КССВ, ${}^2J(\text{Se},\text{H})$, в дивинил селениде от двугранного угла φ .

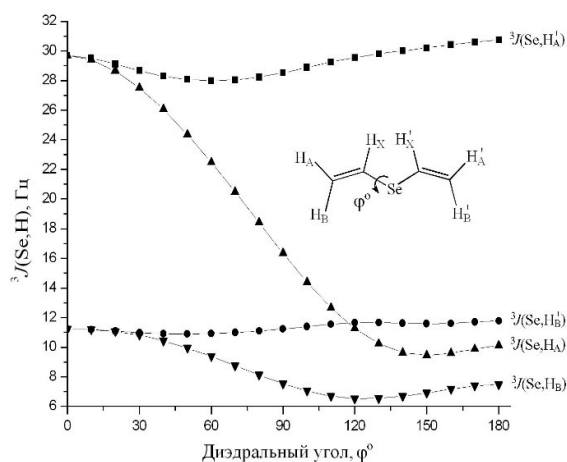
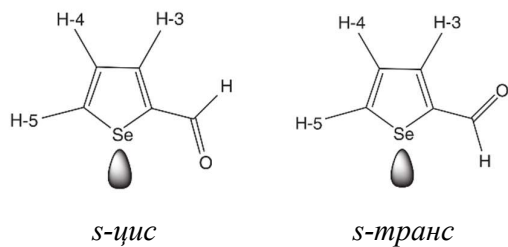


Рисунок 7. Зависимости вицинальных селен-протонных КССВ, ${}^3J(\text{Se},\text{H})$, в дивинил селениде от двугранного угла φ .

Стереохимические зависимости вицинальных КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_A)$ и ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$ в молекуле **16** показаны на рис. 7. Значения обеих констант уменьшаются при изменении диэдрального угла φ в диапазоне от 0 до 150°. Такое уменьшение для константы ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$ составляет около 4 Гц, в то время как для константы ${}^3J(\text{Se},\text{H}_A)$ – почти 20 Гц. Влияние второй винильной группы на вицинальные константы ${}^3J(\text{Se},\text{H}_A')$ и ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B')$ незначительно. Уменьшение константы ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$ и, особенно, константы ${}^3J(\text{Se},\text{H}_A)$, по-видимому, обусловлено в значительной мере стерическим взаимодействием НЭП σ -типа атома селена с разрыхляющими орбиталями связей $\text{C}-\text{H}_A$ и $\text{C}-\text{H}_B$ (по аналогии с диэтил селенидом).

Впервые полученные в данной работе зависимости могут быть использованы в широком ряду структурных задач, где по величинам наблюдаемых КССВ ${}^{77}\text{Se}-{}^1\text{H}$ в протонно-связанных спектрах ЯМР ${}^{77}\text{Se}$ можно оценить характерный угол $\text{C}=\text{C}-\text{Se}-\text{C}$ в олефиновых производных селеноорганических соединений, или, наоборот, по известному диэдральному углу, оценить характерные значения КССВ.

В продолжение исследования различных стереохимических особенностей поведения КССВ ${}^{77}\text{Se}-{}^1\text{H}$ через sp^2 -гибридизованный углерод было проведено изучение стереохимического строения 2-формилселенофена (**17**), где наибольший интерес представляет внутреннее вращение формильной группы.



2-формилселенофен (**17**)

Исходя из результатов для дивинил селенида, предполагалось, что КССВ ${}^2J(\text{Se},\text{H}-5)$, ${}^3J(\text{Se},\text{H}-3)$ и ${}^3J(\text{Se},\text{H}-4)$ в 2-формилселенофене (**17**) должны иметь близкие значения в обоих конформационных состояниях, в то время как ${}^3J(\text{Se},\text{H}_{\text{CO}})$, наоборот, за счет эффекта неподеленной пары селена в *s-цис* конформере должна иметь заметно большее значение, чем в *s-транс* конформере.

Для соединения **17** был проведен конформационный анализ уровня MP2/6-311G**, в результате которого были установлены равновесные структуры *s-цис* и *s-транс* конформеров и найдено одно переходное состояние между ними. Заселенности конформеров *s-цис* и *s-транс* составили 95.2 и 4.8%, соответственно. Следует отметить, что оба конформера абсолютно плоские, в то время как положение формильной группы в переходном состоянии ортогонально плоскости кольца.

Экспериментальные значения констант ${}^{77}\text{Se}-{}^1\text{H}$ были получены путем итеративного спектрального анализа протонно-связанного спектра ЯМР ${}^{77}\text{Se}$. Теоретический спектр,

показанный на рисунке 8 (b), был симулирован как X-часть пятиспиновой системы ABCMX (где ABC – три протона селенофенового кольца, M – протон формильной группы CHO и X – ядро селена) и итеративно наложен на экспериментальный протонно-связанный спектр ЯМР ^{77}Se (рис. 8 (a)).

Теоретические расчеты КССВ ^{77}Se - ^1H в 2-формилселенофене (**17**) были выполнены на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J. Расчет КССВ в соединении **17** проводился в обоих конформерах *s-цис* и *s-транс* с последующим усреднением значений в соответствии с заселенностями конформеров.

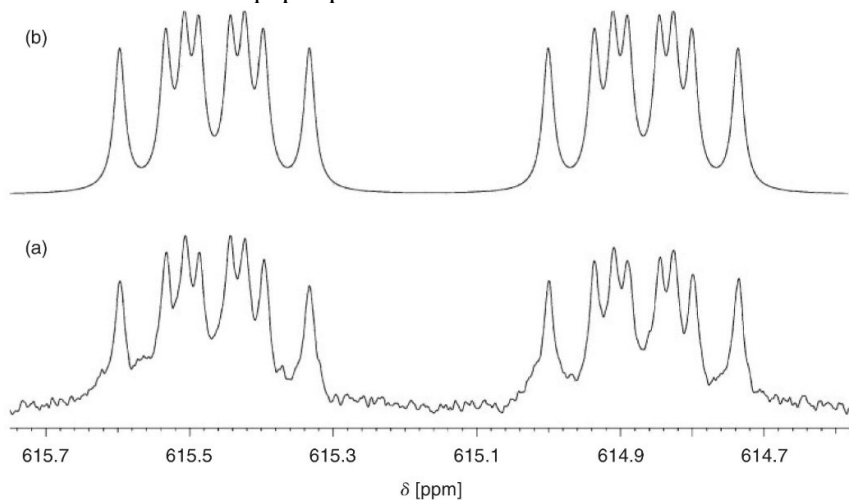


Рисунок 8.

Экспериментальный (a) и смоделированный (b) протонно-связанный спектр ЯМР ^{77}Se 2-формилселенофена, растворенного в CDCl_3 (76.34 МГц). Шкала химического сдвига (δ , м.д.) отсчитывается от Me_2Se ($\delta = 0.0$ м.д.), используемого в качестве внутреннего стандарта.

Результаты расчета КССВ $J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ в 2-формилселенофене в сопоставлении с экспериментальными данными приведены в таблице 6.

Таблица 6. КССВ $J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ (в Гц) 2-формилселенофена (**17**), рассчитанные на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J.

КССВ	Конформер	J	$J_{\text{сред}}$	$J_{\text{эксп}}$
$^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$	<i>s-цис</i>	5.09	5.14	4.9
	<i>s-транс</i>	6.14		
$^3J(\text{Se}, \text{H}-4)$	<i>s-цис</i>	6.80	6.91	6.9
	<i>s-транс</i>	9.26		
$^2J(\text{Se}, \text{H}-5)$	<i>s-цис</i>	41.99	42.07	45.6
	<i>s-транс</i>	43.84		
$^3J(\text{Se}, \text{HCO})$	<i>s-цис</i>	9.40	8.84	8.4
	<i>s-транс</i>	-2.36		

Прежде всего, следует отметить, что все полученные усредненные значения КССВ, представленные в таблице 6, находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными. Все КССВ в большей или меньшей степени проявляют стереоспецифичность к углу поворота формильной группы. Самым ярким примером является КССВ $^3J(\text{Se}, \text{HCO})$, которая в *s-цис* конформере имеет значение около 9.4 Гц, в то время как в *s-транс* конформере она составляет -2.4 Гц, так что константа $^3J(\text{Se}, \text{HCO})$ изменяется почти на 12 Гц при переходе молекулы из *s-цис* в *s-транс* конформер.

Данные табл. 6 подтверждают выдвинутые предположения. Действительно, КССВ $^2J(\text{Se}, \text{H}-5)$, $^3J(\text{Se}, \text{H}-3)$ и $^3J(\text{Se}, \text{H}-4)$ имеют относительно близкие значения в обоих конформационных состояниях, в то время как $^3J(\text{Se}, \text{HCO})$ в *s-цис* конформере имеет заметно большее значение, чем в *s-транс* конформере.

Для объяснения таких различий на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J были рассчитаны зависимости ${}^3J(\text{Se,H-3})$, ${}^3J(\text{Se,H-4})$ и ${}^3J(\text{Se,HCO})$ в 2-формилселенофене от угла поворота формильной группы. Полученные графики представлены на рис. 9. Как видно из этого рисунка, КССВ ${}^3J(\text{Se,HCO})$ демонстрирует ярко выраженную стереоспецифичность, что, очевидно, может служить полезным инструментом для конформационного анализа соединений, родственных 2-формилселенофу.

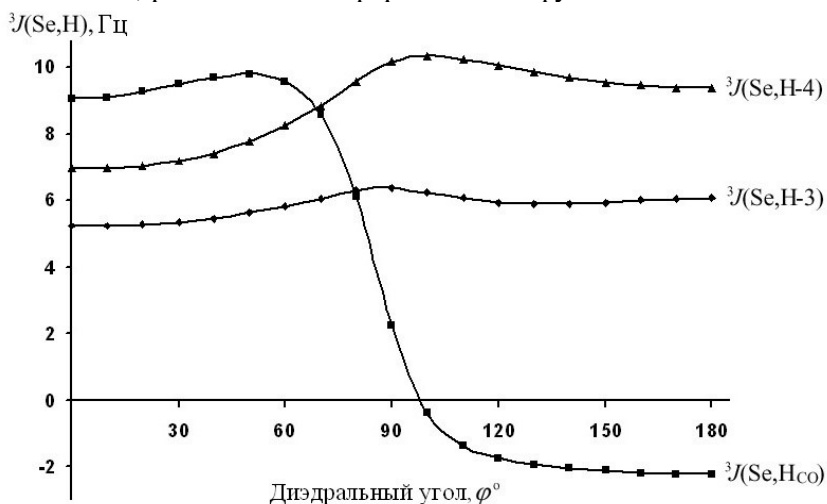
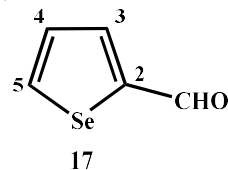


Рисунок 9.

Зависимость ${}^3J(\text{Se,H})$ в 2-формилселенофене (17)



от двугранного угла φ (Se-C-C-O), рассчитанная на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J (газовая фаза). Значение $\varphi = 0^\circ$ соответствует *s-цис* конформации.

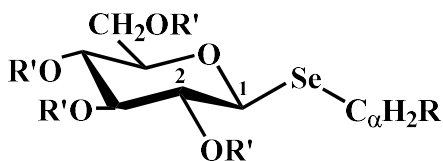
Таким образом, в результате данной работы были изучены стереохимические особенности геминальных и вицинальных селен-протонных КССВ, ${}^{2,3}J(\text{Se,H})$, включающих в путь передачи sp^2 -гибридизованные углероды. На примере дивинил селенида впервые были получены зависимости ${}^{2,3}J(\text{Se,H})$ от внутренних вращений, а именно, от углов поворота винильных групп. В дивинил селениде была показана ярко выраженная стереоспецифичность геминальной КССВ ${}^2J(\text{Se,H}_x)$, характеризующаяся изменением константы примерно в 60 Гц при переходе от *s-транс* к *s-цис* взаимной ориентации винильных групп. Наблюдаемые стереохимические особенности в значительной степени объясняются ориентационным эффектом неподделенной пары селена σ -типа. На основе установленных стереохимических особенностей КССВ ${}^{77}\text{Se-}^1\text{H}$ в дивинил селениде были объяснены полученные значения селен-протонных КССВ в 2-формилселенофене. Полученные зависимости могут быть использованы в широком ряду структурных задач, где по величинам наблюдаемых КССВ ${}^{77}\text{Se-}^1\text{H}$ в протонно-связанных спектрах ЯМР ${}^{77}\text{Se}$ можно оценить характерный угол C=C-Se-C.

Изучение конформационного строения и диастереотопные отнесения в ряду селеногликозидов на основе расчета геминальных и вицинальных КССВ ${}^{77}\text{Se-}^1\text{H}$

Практическое применение найденных стереохимических особенностей КССВ ${}^{77}\text{Se-}^1\text{H}$ было продемонстрировано на примере изучения конформационного строения ряда селеногликозидов. В данной работе, выполненной совместно с коллегами из Университета Дебрецена (Венгрия), было проведено изучение конформационного строения двенадцати селеногликозидов **18-29** на основе высокоточного неэмпирического расчета КССВ ${}^{77}\text{Se-}^1\text{H}$ в совокупности с их экспериментальным измерением.

С точки зрения конформационного строения рассмотренных селеногликозидов, наибольший интерес представляет, с одной стороны, внутреннее вращение вокруг связи $\text{C}_1\text{-Se}$ и, с другой стороны, внутреннее вращение бокового заместителя вокруг связи Se-C_α . Для изучения этих внутренних вращений для ряда соединений **18-29** был проведен теоретический поиск вращательных конформеров на уровне DFT(B3LYP)/6-311G** для молекул **18-20** и на

уровне MP2/6-311G** для молекул **21-29**, с учетом влияния растворителя (CHCl₃) в рамках модели С-PCM в обоих случаях.



R' = H, R = H (**18**); R' = COCH₃, R = H (**19**); R' = Me, R = H (**20**); R' = H, R = Me (**21**); R' = COCH₃, R = Me (**22**); R' = COCH₃, R = Ph (**23**); R' = COCH₃, R = *p*-CN-Ph (**24**); R' = COCH₃, R = *p*-Ome-Ph (**25**); R' = COCH₃, R = *p*-NO₂-Ph (**26**); R' = COCH₃, R = *p*-Br-Ph (**27**); R' = COCH₃, R = *m*-Cl-Ph (**28**); R' = COCH₃, R = *o*-CF₃-Ph (**29**).

В результате, для соединений **18-20** было локализовано по два вращательных конформера, *A* и *B*, а для соединений **21-29** – по шесть вращательных конформеров *A – F*. По результатам выполненных расчетов для соединений **18-20**, было установлено, что относительно внутреннего вращения вокруг аномерной связи C₁-Se два обнаруженных преобладающих конформера *A* и *B*, соответствуют *гош* и *транс* расположению связей Se-C_α и C₁-H₁ в пиранозном кольце. В соединениях **18** и **20** *гош* и *транс* конформеры имеют почти одинаковые заселенности при температуре 300°K, в то время как в соединении **19** *транс*-конформер существенно более выгоден (около 80%). Пиранозный цикл во всех трех соединениях **18-20** имеет конформацию *кресло* с аксиальным расположением протона H₁. Локализованные вращательные конформеры *A*, *B* и *C* соединений **21-29** соответствуют вращательной конформации *A* по связи C₁-Se в соединениях **18-20**, в то время как конформеры *D*, *E* и *F* соответствуют вращательной конформации *B* соединений **18-20**. Почти во всех изученных соединениях наибольший вклад дает конформер *A*, имеющий заселенность более 50%. Исключение составляют только соединения **21** и **22**, в которых распределение конформеров по заселенностям является более равномерным.

Таблица 7. Теоретические значения КССВ ⁷⁷Se-¹H, рассчитанные на уровне SOPPA, в совокупности с соответствующими экспериментальными значениями в соединениях **18-20** (все значения приведены в Гц).

Соединение	КССВ	Конформер	$J_{\text{теор}}$	$J_{\text{усред}}$	$J_{\text{эксп}}$
18	$^2J(\text{Se}, \text{H}_1)$	<i>A</i>	-2.2	15.5	18.0
		<i>B</i>	34.0		
	$^3J(\text{Se}, \text{H}_2)$	<i>A</i>	9.5	7.6	6.3
		<i>B</i>	5.6		
19	$^2J(\text{Se}, \text{H}_1)$	<i>A</i>	-1.9	23.6	22.8
		<i>B</i>	29.8		
	$^3J(\text{Se}, \text{H}_2)$	<i>A</i>	4.4	3.4	5.0
		<i>B</i>	3.9		
20	$^2J(\text{Se}, \text{H}_1)$	<i>A</i>	-0.3	16.8	13.1
		<i>B</i>	31.8		
	$^3J(\text{Se}, \text{H}_2)$	<i>A</i>	5.7	4.9	6.7
		<i>B</i>	4.2		

Для подтверждения теоретических выводов о конформационном строении молекул **18-20** был проведен расчет геминальной КССВ $^2J(\text{Se}, \text{H}_1)$ и вицинальной КССВ $^3J(\text{Se}, \text{H}_2)$ для каждого из локализованных конформеров. В случае соединений **21-29** рассчитывались значения $^2J(\text{Se}, \text{H}_{\text{S/R}})$ с участием диастереотопных протонов H_R и H_S при аномерном атоме углерода C_α в боковой цепи. Данные протоны заметно различаются по химическому сдвигу в спектре ЯМР ¹H, а также по экспериментальным значениям соответствующих констант $^2J(\text{Se}, \text{H})$. Таким образом, для соединений **21-29** возникает проблема отнесения сигналов

диастереотопных протонов H_S и H_R , которую можно решить на основании анализа геминальных констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$.

Расчет констант проводился на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J. Полученные теоретические значения констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ были конформационно усреднены в соответствии с заселенностями конформеров. Экспериментальные значения констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ во всем ряду соединений **18-29** были предоставлены нашими коллегами из Университета Дебрецена (Венгрия) из анализа гетероядерных корреляционных спектров НМБС и гетероядерных одноквантовых корреляционных спектров HSQMBC. Результаты расчетов в сравнении с экспериментом представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 8. Теоретические значения КССВ $^2J(\text{Se},\text{H})$, вовлекающие диастереотопные протоны H_R и H_S , рассчитанные на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J, в совокупности с соответствующими экспериментальными значениями, в соединениях **21-29** (все значения КССВ приведены в Гц).

№	R	R'	$H_{S/R}$	$J_{\text{теор}}$	$J_{\text{эксп}}$	№	R	R'	$H_{S/R}$	$J_{\text{теор}}$	$J_{\text{эксп}}$
21	Me	H	H_R	8.3	6.6	26	<i>p</i> -NO ₂ -Ph	Ac	H_R	6.1	5.8
			H_S	11.0	9.8				H_S	14.2	16.2
22	Me	Ac	H_R	5.3	6.3	27	<i>p</i> -Br-Ph	Ac	H_R	4.9	5.2
			H_S	9.2	10.9				H_S	17.3	18.1
23	Ph	Ac	H_R	4.2	5.8	28	<i>m</i> -Cl-Ph	Ac	H_R	6.5	5.8
			H_S	17.8	18.6				H_S	19.3	18.9
24	<i>p</i> -CN-Ph	Ac	H_R	4.6	5.8	29	<i>o</i> -CF ₃ -Ph	Ac	H_R	7.1	6.6
			H_S	13.4	16.5				H_S	13.7	16.0
25	<i>p</i> -MeO-Ph	H	H_R	4.3	5.3						
			H_S	16.7	18.9						

Из табл. 7 можно видеть, что геминальная константа $^2J(\text{Se},\text{H}_1)$ в конформере *B* во всех трех соединениях **18-20** имеет существенно бóльшую величину (около 32 Гц), чем в конформере *A* (около -2 Гц). Согласно зависимости, установленной для геминальной константы $^2J(\text{Se},\text{H})$ в диметил селениде (рис. 1), такое поведение геминальных констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в соединениях **18-20** обусловлено эффектом НЭП атома селена.

Значения вицинальной константы $^3J(\text{Se},\text{H}_2)$ в соединениях **18-20**, представленные в табл. 7, не сильно изменяются при переходе от конформера *A* к конформеру *B* в случае всех трех соединений и лежат в примерном диапазоне 4-9 Гц. Это хорошо согласуется с ранее полученными данными для диэтил селенида при изучении его вицинальных констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ (рис. 4), если учитывать то, что атом селена расположен в пиранозном цикле экваториально, и что значение диэдрального угла Se-C₁-C₂-H₂ для соединений **18-20** составляет в среднем около 60°.

Из данных представленных в табл. 8, можно заключить, что во всех случаях константа $^2J(\text{Se},\text{H}_S)$ больше константы $^2J(\text{Se},\text{H}_R)$, причем в случае соединений **23-29** это превышение составляет более 10 Гц. Это связано с тем, что в соединениях **23-29** наиболее заселенным является конформер *A*, в котором связь C_α-H_S занимает положение, близкое к *трансoidalному*, относительно связи C₁-Se, что приводит, благодаря эффекту НЭП атома селена, к значительному увеличению константы $^2J(\text{Se},\text{H}_S)$. С другой стороны, связь C_α-H_R в конформере *A* имеет практически *цисoidalное* расположение относительно связи C₁-Se, что приводит к значительному уменьшению константы $^2J(\text{Se},\text{H}_R)$. В соединениях **21** и **22** различие между экспериментальными значениями констант $^2J(\text{Se},\text{H}_S)$ и $^2J(\text{Se},\text{H}_R)$ существенно меньше, чем в соединениях **23-29**, и составляет около 3 Гц, что связано с более равномерным распределением заселенностей между конформерами этих соединений.

Для того, чтобы получить более полное представление о характере стереоспецифичности геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ с участием протонов пиранозного кольца в соединениях **18-20** и геминальных КССВ $^2J(\text{Se},\text{H}_\alpha)$ в соединениях **21-29**,

на примере соединений **18** и **21** были построены графики зависимостей соответствующих КССВ от внутренних вращений (рис. 10 и 11).

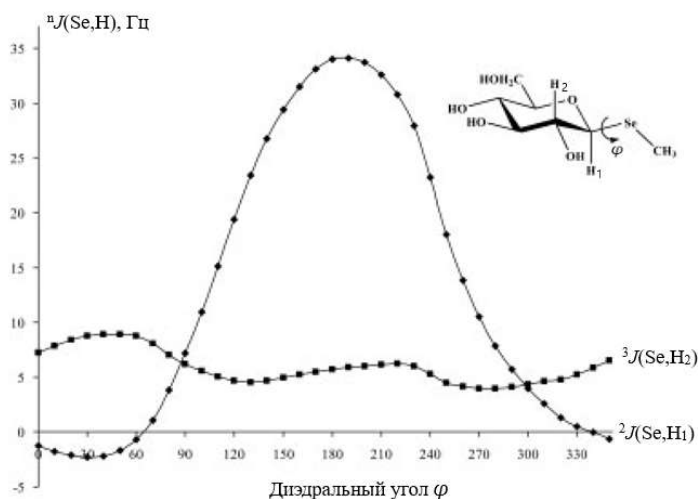


Рисунок 10. Зависимости ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_1)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_2)$ от угла поворота метильной группы вокруг связи $\text{C}_1\text{--Se}$: $\varphi = \text{H}_1\text{--C}_1\text{--Se--C}_{\text{Me}}$ в селеногликозиде **18**, рассчитанные на уровне SOPPA.

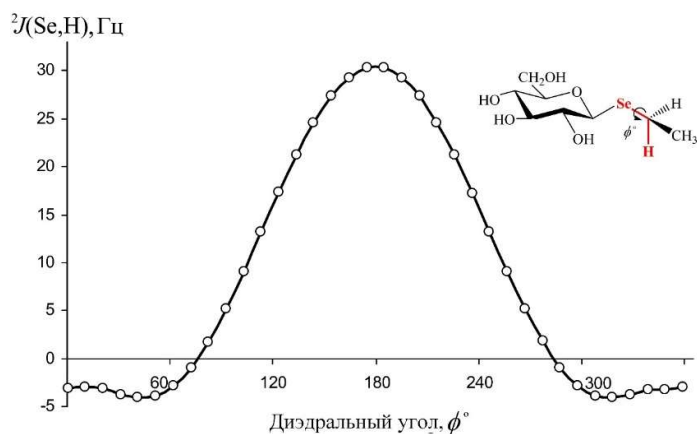


Рисунок 11. Зависимость КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$ от диэдрального угла в соединении **21**, рассчитанная на уровне SOPPA. Значение угла $\varphi = 0^\circ$ соответствует *трансоидному* расположению связей $\text{C}_1\text{--Se}$ и $\text{C}_\alpha\text{--H}$.

При этом диапазоны изменения величин КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$ в обоих случаях составляют около 35–37 Гц.

Таким образом, на примере ряда селеногликозидов в очередной раз была показана сильная стереоспецифичность геминальных и вицинальных КССВ $J(\text{Se}, \text{H})$. Полученные зависимости для геминальных КССВ оказались наиболее ярко выраженными и по форме напоминающими график угловой зависимости константы ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$ в диметил селениде, а разница между максимальным и минимальным значениями величин геминальных констант $J(\text{Se}, \text{H})$ при варьировании соответствующих диэдральных углов в обоих случаях составила около 35–37 Гц. Следовательно, геминальные КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$ являются очень перспективным инструментом для определения конформаций сложных соединений, что и было

Как видно из рис. 10, для обеих КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_1)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_2)$ имеется зависимость от диэдрального угла $\text{H}_1\text{--C}_1\text{--Se--C}_{\text{Me}}$, однако, зависимость геминальной КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_1)$ является наиболее ярко выраженной, меняясь в диапазоне от -2 до 35 Гц при изменении угла φ от 0° до 180° . Это, очевидно, делает ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_1)$ очень перспективным инструментом для определения гликозидной конформации вокруг связи $\text{C}_1\text{--Se}$ в селеногликозидах и родственных им молекулах.

На рисунке 11 представлена рассчитанная на уровне SOPPA зависимость геминальной константы ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_\alpha)$ с участием диастереотопного протона от диэдрального угла $\text{C}_1\text{--Se--C}_\alpha\text{--H}_\alpha$ для соединения **21**. Диапазон изменения константы ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$, представленной на рисунке 11, составляет почти 35 Гц при варьировании диэдрального угла от 0 до 180° .

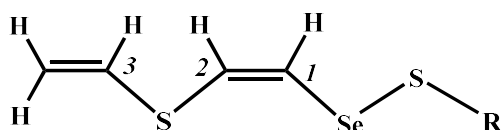
Графики обеих зависимостей геминальных КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$ в молекулах **18** и **21** от углов $\varphi = \text{H}_1\text{--C}_1\text{--Se--C}_{\text{Me}}$ и $\text{C}_1\text{--Se--C}_\alpha\text{--H}_\alpha$, соответственно, по своей форме практически идентичны между собой и напоминают график угловой зависимости константы ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$ в диметил селениде (рис. 1), обусловленной эффектом НЭП σ -типа атома селена.

продемонстрировано на примере успешного решения проблемы отнесения сигналов диастереотопных протонов аномерной боковой цепи в девяти селеногликозидах.

Исследование стереохимического поведения геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в ненасыщенных селанилсульфидах и фенилселанилалкенах

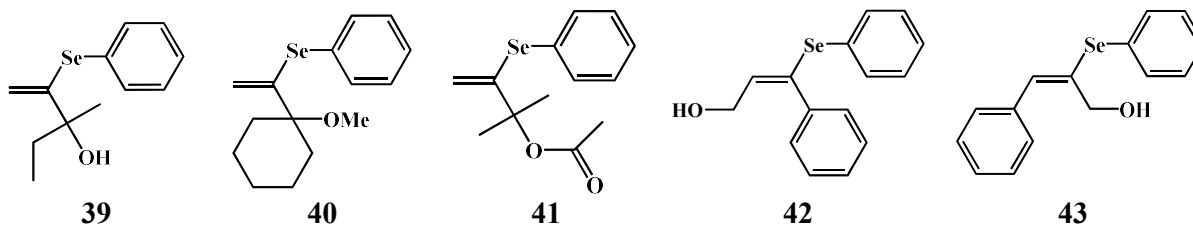
Исследование стереохимических особенностей КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ было продолжено на примере ненасыщенных селанилсульфидов с открытой цепью и стерически напряженных фенилселанилалкенов в рамках установления их стереохимического строения. С одной стороны, селанилсульфиды и функционализированные селанилалкены представляют собой важные классы биологически активных молекул, и установление их стереохимического строения с привлечением расчетов КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ представляют собой большую практическую значимость, и, с другой стороны, они представляют собой удобные объекты для теоретического изучения стереохимического поведения геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$, включающих в путь передачи sp^2 -гибридизованные углероды.

В данном исследовании рассматривались девять ранее неизвестных Z-2-(винилсульфанил)этилселанилсульфидов:



R = Me(30), Et(31), Pr(32), i-Bu(33),
s-Bu(34), c-Hex(35), Ph(36),
CH₂CH₂OH(37), H₂COOH(38).

и пять наиболее типичных представителей ряда стерически напряженных фенилселанилалкенов:



С точки зрения стереохимического поведения КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$, для рассмотренных серий соединений **30-38** и **39-43** особый интерес представляет внутреннее вращение дивинилсульфидного фрагмента по связи Se-C₁ в первом случае и вокруг связи Se-C_{vi} во втором случае.

Для молекулы **30**, простейшего представителя ряда соединений **30-38**, были рассчитаны угловые зависимости КССВ $^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ и $^3J(\text{Se},\text{H}-2)$ от величины диэдрального угла, связанного с вращением вокруг связи Se-C₁ (рис. 12 и 13). Расчет угловых зависимостей КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ был проведен на уровне SOPPA/aug-ccpVTZ-J. При расчете КССВ для каждой поворотной точки на рисунках оптимизация геометрии проводилась на уровне MP2/6-311G** при постоянных значениях соответствующих диэдральных углов. Представленная на рисунке 12 угловая зависимость геминальной константы $^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ демонстрирует ярко выраженную стереоспецифичность по отношению к повороту вокруг связи Se-C₁, монотонно уменьшаясь почти на 60 Гц при переходе из *s-цис* к *s-транс* положению связей C=C и Se-S.

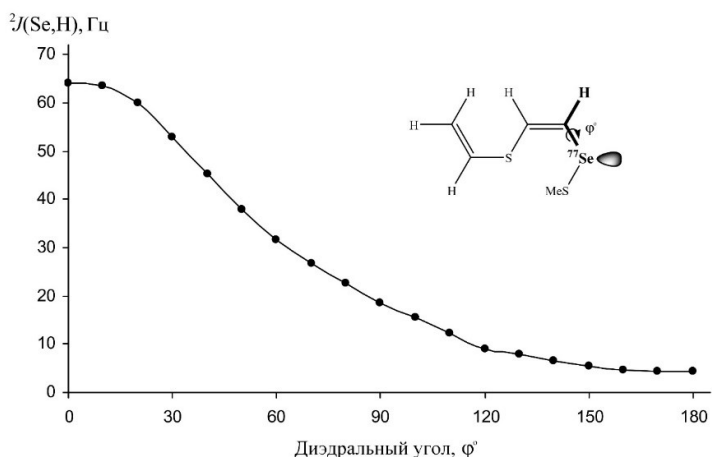


Рисунок 12. Зависимость КССВ ${}^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ соединения **30** от величины диэдрального угла, связанного с вращением вокруг связи $\text{Se}-\text{C}_1$, рассчитанная на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J.

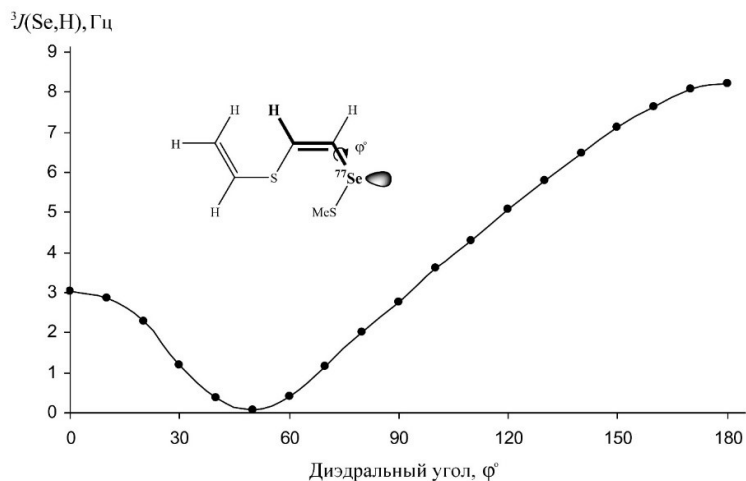


Рисунок 13. Зависимость КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}-2)$ соединения **30** от величины диэдрального угла, связанного с вращением вокруг связи $\text{Se}-\text{C}_1$, рассчитанная на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J.

Трансоидная КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_\text{A})$ в молекуле **44** демонстрирует заметную стереоспецифичность на всем диапазоне $\varphi = 0-180^\circ$, изменяясь по величине примерно от 7 до 35 Гц, в то время как *цисоидная* КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_\text{B})$ меняется в гораздо более скромных пределах 10 Гц. Если сравнивать угловые зависимости КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_\text{A})$ и ${}^3J(\text{Se},\text{H}_\text{B})$ в соединении **44**, то можно заключить, что при $\varphi = 0-60^\circ$ различие между соответствующими значениями составляет около 4-5 Гц, в то время как в диапазоне $\varphi = 120-180^\circ$ это различие составляет уже 15-20 Гц. При этом характерно, что во всем диапазоне изменения угла $\varphi = 0-180^\circ$ *трансоидная* константа всегда больше *цисоидной* при одних и тех же значениях угла.

Такое поведение константы ${}^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ хорошо объясняется ориентационным эффектом НЭП σ -типа атома селена. Более того, сопоставление графиков, изображенных на рис. 12 и рис. 6 (КССВ ${}^2J(\text{Se},\text{H}_\text{x})$ в дивинил селениде) свидетельствует о практически полной идентичности как форм соответствующих кривых, так и области значений этих констант (от 0 до 60 Гц).

Из рис. 13 видно, что КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}-2)$ в соединении **30** проявляет ярко выраженную стереоспецифичность по отношению к внутреннему вращению относительно связи $\text{Se}-\text{C}_1$. Зависимость, показанная на рис. 13, имеет форму, близкую к зависимости вицинальной КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_\text{A})$ с участием *транс*-протона в дивинил селениде, которая показана выше на рис. 7.

Для модельного фенилселанилалкена **44** на уровне SOPPA/cc-pVTZ-su2/aug-cc-pVTZ-J//cc-pVDZ были рассчитаны угловые зависимости КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_\text{A})$ и ${}^3J(\text{Se},\text{H}_\text{B})$ от диэдрального угла, связанного с внутренним вращением вокруг связи $\text{Se}-\text{C}_\text{vi}$ (рис. 14).

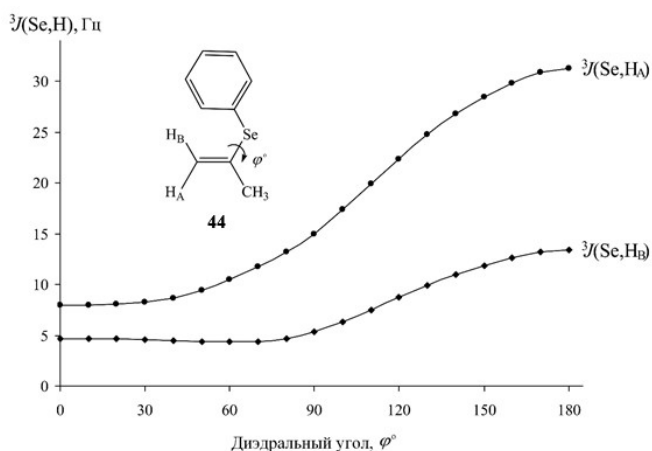


Рисунок 14. Зависимости КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_A)$ и ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$ от диэдрального угла φ , рассчитанные на уровне SOPPA/сс-rVTZ-su2 в модельном фенилселанилалкене **44**.

На основании проведенного сравнительного анализа стереохимического поведения геминальных и вицинальных КССВ $J(^{77}\text{Se},^1\text{H})$ в соединениях **30** и **44** с поведением соответствующих КССВ в дивинил селениде (**16**), можно сделать вывод, что полученные угловые зависимости КССВ носят универсальный характер, проявляясь, с небольшими вариациями, и в других классах соединений, где в путь передачи включаются sp^2 -гибридизованные углероды.

Таблица 9. Экспериментальные значения КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в ряду Z-2-(винилсульфанил)этэнилселанилсульфидов **30-38** и фенилселанилалкенов **39-43**.

№	${}^2J(\text{Se},\text{H}-1)$	${}^3J(\text{Se},\text{H}-2)$	№	${}^2J(\text{Se},\text{H}-1)$	${}^3J(\text{Se},\text{H}-2)$	№	${}^3J(\text{Se},\text{H}_A)$	${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$
30	7.9	8.4	35	6.9	8.5	39	7.4	4.7
31	7.6	8.6	36	7.8	8.4	40	7.2	4.0
32	7.6	8.8	37	8.0	8.8	41	8.4	4.3
33	7.2	8.9	38	7.9	9.1	42	–	10.0
34	7.1	9.0				43	–	5.2

В таблице 9 приведены экспериментальные значения наиболее информативных КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ для соединений **30-43** (значения КССВ получены из спектров ЯМР НМВС $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в рамках данной работы). Анализируя экспериментальные значения констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$, представленные в таблице 9, можно заметить, что величины конкретных констант практически не изменяются в ряду соединений **30-38**. Из этого можно сделать вывод, что все девять соединений ряда селанилсульфидов **30-38** имеют близкое конформационное строение, связанное с внутренним вращением вокруг связи Se–C₁. Исходя из экспериментальных величин КССВ ${}^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ и ${}^3J(\text{Se},\text{H}-2)$ в 7-8 Гц и 8-9 Гц, соответственно, на основе графиков, представленных на рис. 12 и 13, было сделано предположение, что для предпочтительных конформаций селанилсульфидов относительно поворота вокруг связи Se–C₁ характерный угол $\varphi = \text{S-Se-C}_1\text{-H}_1$ должен лежать в диапазоне 150-180°, т.е. связи C₁=C₂ и Se-S относительно друг друга должны находиться в *гош-s-транс* положении.

Как следует из табл. 9, экспериментальные значения *трансoidных* вицинальных КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_A)$ в ряду фенилселанилалкенов **39-43** составляют 7-8 Гц и заметно превосходят значения *цисoidных* констант ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$, которые составляют около 4-5 Гц. Исключением является КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$ соединения **42**, величина которой (10 Гц) приблизительно в два раза превышает среднюю величину *цисoidных* констант в остальных соединениях. Исходя из сопоставления полученных экспериментальных данных с модельными графиками угловых зависимостей *трансoidных* и *цисoidных* вицинальных КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_A)$ и ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$, представленных на рис. 14, можно заключить, что для предпочтительных конформаций селанилалкенов **39-41** и **43** относительно вращения вокруг связи Se–C_{vi} угол поворота винильной группы должен составлять не более 30°, что соответствует *гош-s-цис* расположению связей Se–C_{ph} и C₁=C₂ винильной группы. С другой стороны, руководствуясь графиком модельной угловой зависимости *цисoidной* КССВ ${}^3J(\text{Se},\text{H}_B)$, представленной на рис.

14, можно сделать вывод, что в случае соединения **42** для предпочтительной конформации характерный угол φ должен лежать в промежутке 120-150°, что соответствует *gauche-trans* расположению связей Se-C_{Ph} и C₁=C₂ винильной группы.

Для того, чтобы подтвердить предположения о возможном конформационном строении селанилсульфидов **30-38** и селанилалкенов **39-43**, на уровне MP2/6-311G** был проведен конформационный анализ всех рассматриваемых соединений **30-43**. Затем был проведен высокоточный расчет селен-протонных КССВ на уровне SOPPA и сопоставление конформационно усредненных теоретических значений с экспериментом.

По данным проведенного конформационного анализа для *Z*-изомера соединения **30** было локализовано 6 конформеров *A-F* с заселенностями *A:B:C:D:E:F* = 49:25:9:8:7:2 % при 300°K. Для самого заселенного конформационного состояния *A* диэдральный угол φ = S-Se-C₁-H₁ составляет 156°, а для второго по заселенности конформационного состояния *B* φ = 175°, что приблизительно попадает в предположительный диапазон 150-180°.

Для каждого из пяти рассматриваемых фенилселанилалкенов **39-43** было локализовано по два конформера, связанных с внутренним вращением вокруг связи C-Se. Для соединений **39-41** и **43** наиболее предпочтительным является конформер *A* с заселенностью не менее 92%. Для соединения **42** предпочтительным является конформер *B* с заселенностью в 73%. Для конформации *A*, являющейся *s-cis* конформером, во всех пяти соединениях наблюдается незначительный выход фенильной группы из плоскости C=C-Se, так что значения диэдрального угла между связями C=C и Se-C_{Ph} (угол φ) не превышают 19°. С другой стороны, для конформации *B*, являющейся скошенным *s-trans* конформером, характерны значительные отклонения фенильной группы от плоскости C=C-Se, достигающие значений от 42° (в соединениях **42** и **43**) до 57° (в соединении **41**), что соответствует повороту фенильной группы на угол φ = 123-138°. Таким образом, характерные углы поворота фенильной группы для предпочтительной конформации *A* для соединений **39-41** и *B* для соединения **43** попадают в диапазоны, предсказанные на основе модельных кривых на рис. 14.

Для всех локализованных конформеров соединения **30** и для предпочтительного конформера *A* (~ 98%) соединения **44** были проведены теоретические расчеты констант ²*J*(Se, H-1), ³*J*(Se, H-2) и ³*J*(Se, H_A), ³*J*(Se, H_B), соответственно (табл. 10).

Таблица 10. Селен-протонные КССВ в соединениях **30** и **44**, рассчитанные на уровне SOPPA, в сравнении с экспериментальными данными (полученными в данной работе).

№	КССВ	$\langle J \rangle$	<i>J</i> _{эксп}
30	² <i>J</i> (Se, H-1)	5.9	7.9
	³ <i>J</i> (Se, H-2)	8.1	8.4
44	³ <i>J</i> (Se, H _A)	8.27	7.4
	³ <i>J</i> (Se, H _B)	4.57	4.7

Расчеты КССВ были выполнены на уровне SOPPA/aug-cc-pVTZ-J с учетом всех четырех нерелятивистских вкладов в константу с последующим усреднением (для молекулы **30**) полученного результата по заселенностям соответствующих конформеров. Таблица 10 демонстрирует очень хорошее согласие теоретических значений с экспериментальными данными.

На уровне DFT(PBE0)/6-311G** был выполнен анализ NJS основных вкладов в Ферми-контактную составляющую селен-протонных КССВ ²*J*(Se, H-1) и ³*J*(Se, H-2) в соединении **30**. Было установлено, что, в случае обеих КССВ большая часть лидирующих вкладов обеспечивается за счет стерических эффектов, затрагивающих НЭП селена σ -типа $n_\sigma(\text{Se})$, связь $\sigma(\text{Se}-\text{C})$ и связь $\sigma(\text{C}-\text{H})$, включенных в путь передачи рассматриваемых КССВ, как это показано на рисунке 15, где соответствующие фрагменты выделены красным цветом. Остальная часть вкладов обусловлена гиперконъюгативным взаимодействием $\sigma(\text{C}-\text{H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Se}-\text{S})$ в случае ²*J*(Se, H-1), либо $\sigma(\text{C}-\text{H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Se}-\text{C})$ – в случае ³*J*(Se, H-2). Соответствующие орбитали схематически также представлены на рис. 15.

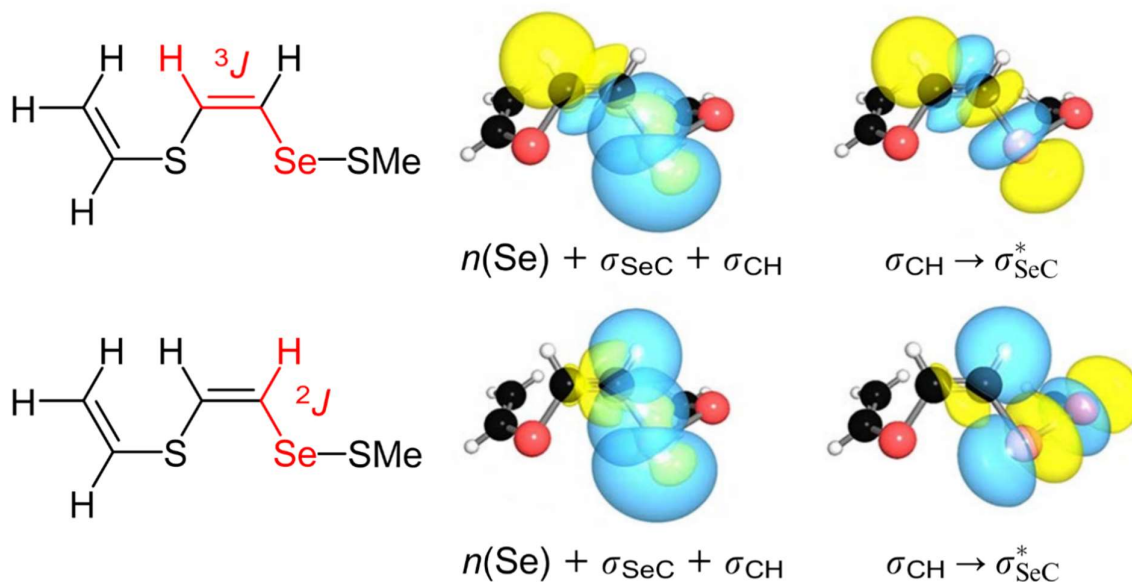


Рисунок 15. Группы орбиталей, обеспечивающие основные вклады в $^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ и $^3J(\text{Se},\text{H}-2)$ в соединении **30** в формализме NJC.

Таким образом, в ходе данной работы в рамках метода SOPPA были рассчитаны зависимости КССВ $^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ и $^3J(\text{Se},\text{H}-2)$ в (*Z*)-метилтио(2-(винилтио)винил)селане от диэдрального угла $\varphi = \text{S}-\text{Se}-\text{C}_1-\text{C}_2$, связанного с вращением вокруг связи $\text{Se}-\text{C}_1$ (C_1 – α -углерод внутреннего винильного фрагмента), а также зависимости КССВ $^3J(\text{Se},\text{H}_\text{A})$ и $^3J(\text{Se},\text{H}_\text{B})$ в фенил(проп-1-ен-2-ил)селане от диэдрального угла $\varphi = \text{C}_{\text{Ph}}-\text{Se}-\text{C}_1-\text{C}_2$.

Было показано, что *геминальная* константа $^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ в (*Z*)-метилтио(2-(винилтио)винил)селане демонстрирует ярко выраженную стереоспецифичность по отношению к повороту вокруг связи $\text{Se}-\text{C}_1$, монотонно уменьшаясь почти на 60 Гц при изменении угла φ от 0 до 180° (от *s-цис* к *s-транс* взаимному расположению связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{Se}-\text{S}$).

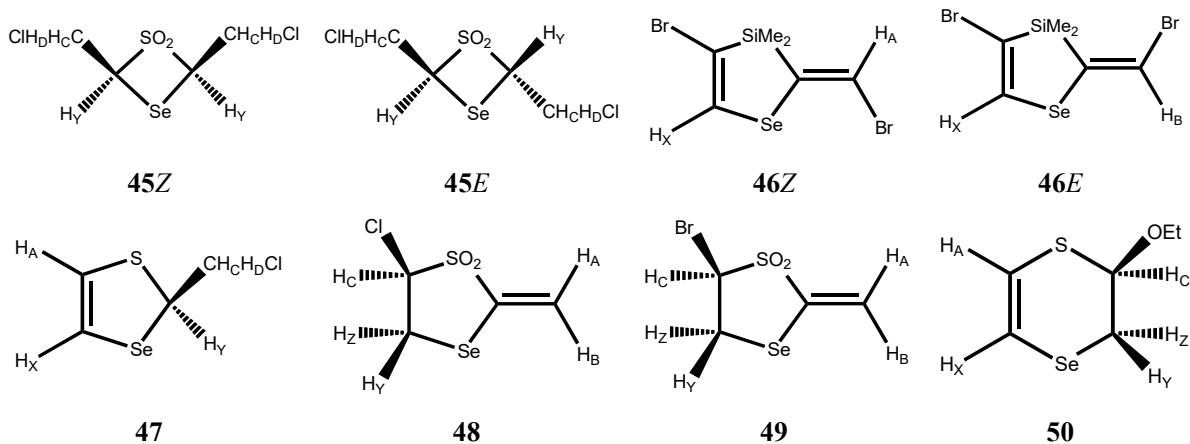
Было установлено, что *трансoidalная* КССВ $^3J(\text{Se},\text{H}_\text{A})$ в фенил(проп-1-ен-2-ил)селане демонстрирует заметную стереоспецифичность и на всем диапазоне $\varphi = 0-180^\circ$ меняется примерно от 7 до 35 Гц, в то время как *цисoidalная* КССВ $^3J(\text{Se},\text{H}_\text{B})$ в фенил(проп-1-ен-2-ил)селане и КССВ $^3J(\text{Se},\text{H}-2)$ в (*Z*)-метилтио(2-(винилтио)винил)селане меняются в гораздо более скромных пределах, не более 10 Гц.

На основании сопоставления экспериментальных значений геминальных и вицинальных КССВ $J(^{77}\text{Se},^1\text{H})$, полученных в данной работе из спектров НМВС $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ для ряда девяти *Z*-2-(винилсульфанил)этилселанилсульфидов и пяти фенилселанилалкенов, с полученными угловыми зависимостями соответствующих КССВ в (*Z*)-метилтио(2-(винилтио)винил)селане и фенил(проп-1-ен-2-ил)селане, были выдвинуты предположения о характерных значениях диэдральных углов φ в предпочтительных конформационных состояниях. Выдвинутые предположения были подтверждены в ходе проведенного конформационного анализа.

В результате анализа NJC основных орбитальных вкладов в Ферми-контактную составляющую селен-протонных КССВ $^2J(\text{Se},\text{H}-1)$ и $^3J(\text{Se},\text{H}-2)$, проведенного для (*Z*)-метилтио(2-(винилтио)винил)селана, было установлено, что главным из лидирующих вкладов в обе КССВ является вклад, обусловленный стерическими взаимодействиями, вовлекающими НЭП селена σ -типа. Это находится в согласии с ранее установленными в данной работе фактами.

Конформационный анализ и отнесение сигналов диастереотопных протонов в серии селеносодержащих гетероциклов на основе анализа КССВ ^{77}Se - ^1H

В продолжение изучения стереохимических особенностей поведения геминальных и вицинальных КССВ ^{77}Se - ^1H было проведено подробное теоретическое и экспериментальное изучение этих констант в ряду селеносодержащих четырех-, пяти- и шестичленных гетероциклов, таких как 2,4-бис(хлорметил)-1,3-тиаселенетан-1,1-дион (**45Z** и **45E**), 4-бром-2-(бромометилиден)-3,3-диметил-1,3-селенасилол (**46Z** и **46E**), 2-(хлорметил)-1,3-тиаселенол (**47**), 5-хлор-2-метил-1,3-тиаселенолан-1,1-дион (**48**), 5-бром-2-метил-1,3-тиаселенолан-1,1-дион (**49**) и 2-этокси-2,3-дигидро-1,4-тиаселенин (**50**), которые имеют важное значение в синтетической химии.



Для соединений **45-50** был проведен конформационный анализ на уровне MP2/6-311G**. Оптимизированные структуры соответствующих конформеров соединений **45-50** представлены на рисунке 16.

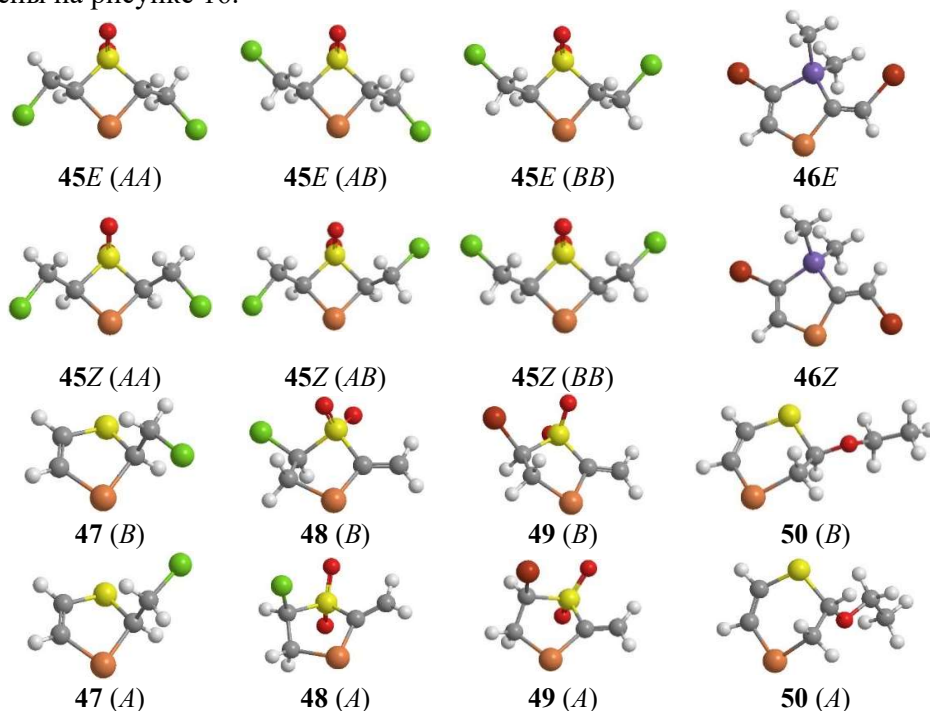


Рисунок 16. Равновесные структуры локализованных конформеров соединений **45-50**, оптимизированные на уровне MP2/6-311G**.

Для соединений **45-50** на уровне SOPPA/cc-pVTZ-su2/aug-cc-pVTZ-J//cc-pVDZ были проведены расчеты КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$. Экспериментальные значения всех геминальных и вицинальных констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в соединениях **45-50** были измерены в данной работе из анализа гетероядерных корреляционных НМВС спектров ЯМР.

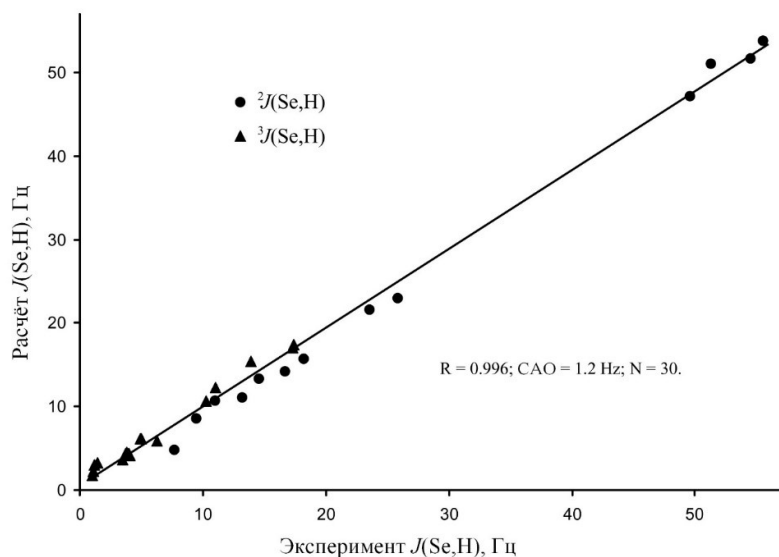


Рисунок 17. Корреляционный график зависимости теоретических и экспериментальных значений КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ соединений **45-50**.

Между полученными теоретическими значениями констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ соединений **45-50** и соответствующими экспериментальными значениями было достигнуто хорошее соответствие: средняя абсолютная ошибка (CAO) для всех изученных констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ составила всего 1.2 Гц. Корреляционный график зависимости теоретических и экспериментальных значений КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ соединений **45-50** приведен на рис. 17. Пример НМВС спектра ЯМР $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ тиаселенетана (**45**) приведен на рис. 18.

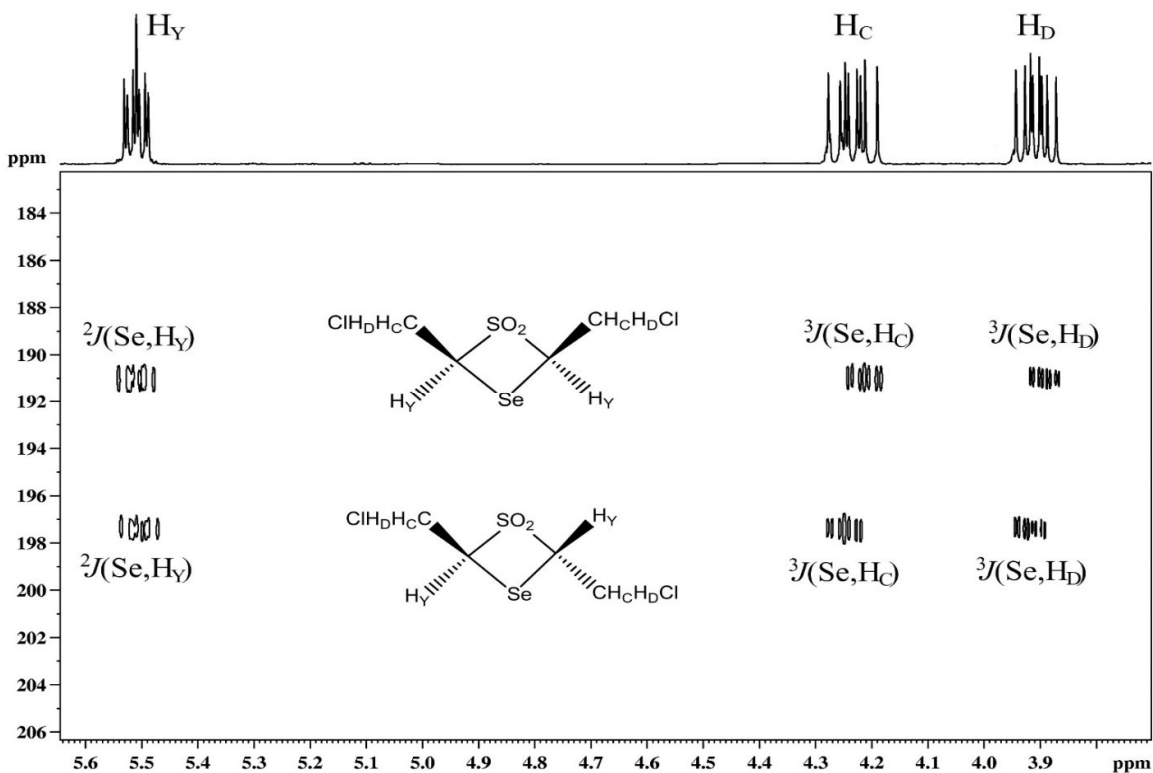


Рисунок 18. НМВС спектр ЯМР $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ тиаселенетана (**45**) (5:3 смесь *Z* и *E* изомеров) в CDCl_3 (1H, 400.13 МГц; ^{77}Se , 76.34 МГц).

Как следует из эксперимента и расчетов, конформационно усредненное значение константы ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_D)$ в соединении **45** заметно превышает усредненное значение константы ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_C)$. Это легко объясняется на основе зависимости Карплусовского типа для величин вицинальных КССВ ${}^3J(\text{Se}, \text{H})$, полученной на примере диэтил селенида (рис. 4). А именно, в доминирующей конформации *A* соединения **45** диастереотопные протоны H_C и H_D находятся, соответственно, в *гош* и *трансoidной* ориентации к атому селена. Поэтому, согласно зависимости на рис. 4, значение усредненной константы ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_D)$ действительно должно заметно превышать усредненное значение константы ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_C)$. Важно отметить, что усредненные расчетные значения констант ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_D)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_C)$ в обоих изомерах соединения **45** находятся в прекрасном согласии с экспериментом.

Оба изомера селенасилола (**46**) имеют по одному устойчивому конформеру и, таким образом, в данном соединении нет основания ожидать проявления каких-либо конформационных эффектов. Тем не менее, это соединение представляет интерес с точки зрения проблемы конфигурационного отнесения при двойной углерод-углеродной связи при атоме селена в селеноорганических соединениях. Решение такой проблемы может быть основано на анализе значений *трансoidной* и *цисoidной* вицинальных констант ${}^{77}\text{Se}-{}^1\text{H}$ через двойную связь. В случае соединения **46** *трансoidная* константа ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_A)$ имеет в *Z*-изомере большее значение (около 14 Гц), чем соответствующая *цисoidная* константа ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_B)$ в *E*-изомере (около 11 Гц). Это действительно согласуется с графиками зависимостей *трансoidной* и *цисoidной* вицинальных селен-протонных КССВ в дивинил селениде (рис. 7), из которых следует, что, какой-бы ни был диэдральный угол C-Se-C-C, *трансoidная* КССВ всегда превосходит *цисoidную* КССВ. Еще одним интересным наблюдением, которое можно сделать для соединения **46**, является то, что в обоих его изомерах наблюдается очень большая геминальная КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H}_X)$, около 55 Гц. Здесь также можно провести прямую аналогию с дивинил селенидом в случае, когда НЭП σ -типа селена находится в *цис* положении к геминальному протону, а значение соответствующей геминальной константы достигает 60 Гц, как это показано на рис. 6.

Конформационное поведение тиаселенола (**47**) сходно с таковым для тиаселенетана (**45**) с точки зрения внутреннего вращения группы CH_2Cl . Вследствие зависимости Карплусовского типа для вицинальных КССВ ${}^3J(\text{Se}, \text{H})$ (рис. 4), значение константы ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_D)$ в конформации *A* соединения **47** составляет 9.55 Гц, в то время как в конформации *B* это значение составляет всего лишь -0.41 Гц. Конформационное усреднение теоретических значений константы ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_D)$ приводит к величине 4.07 Гц, что прекрасно согласуется с экспериментальными данными (4.1 Гц). С другой стороны, константа с участием второго диастереотопного протона ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_C)$ имеет близкие значения в конформациях *A* и *B* (3.93 и 3.11 Гц соответственно), что связано с *гош* ориентацией протона H_C относительно атома селена в обоих случаях. Сравнение конформационно усредненных теоретических значений констант ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_D)$ и ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_C)$ с соответствующими экспериментальными значениями позволяет провести спектральное отнесение диастереотопных протонов H_D и H_C в тиаселеноле (**47**).

Пятичленные гетероциклы тиаселеноланов **48** и **49** испытывают быстрые конформационные переходы между конформациями *A* и *B* типа конверт. В конформации *A* галоген *X* (*Cl* или *Br*) и диастереотопный протон H_Z имеют аксиальную ориентацию, в то время как второй диастереотопный протон H_Y и протон H_C занимают экваториальное положение. С другой стороны, в конформации *B* взаимное расположение обсуждаемых атомов изменяется, то есть атомы *X* и H_Z становятся экваториальными, а H_Y и H_C , – соответственно, аксиальными. Таким образом, константа ${}^3J(\text{Se}, \text{H}_C)$ в конформации *A* соединений **48** и **49** благодаря зависимости Карплусовского типа для вицинальных КССВ ${}^3J(\text{Se}, \text{H})$ имеет заметно большее значение (около 3.6 Гц), чем в конформации *B* (около 0 Гц). Значения геминальных констант ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$ с участием диастереотопных протонов H_Y и H_Z в соединениях **48** и **49** значительно отличаются в конформациях *A* и *B* (около 22 и 4 Гц). Такое различие связано с ориентационным эффектом неподеленной электронной пары атома селена для геминальных констант (см. зависимость геминальной КССВ ${}^2J(\text{Se}, \text{H})$ в диметил селениде на рис. 1). Таким

образом, эффект НЭП σ -типа селена имеет наибольшую величину для экваториальных протонов и значительно меньшую величину для аксиальных протонов.

По данным проведенного теоретического конформационного анализа, дигидротиселенин (**50**) имеет две *twist* конформации, *A* и *B*. Как и в предыдущем случае, значение вицинальной константы $^3J(\text{Se}, \text{H}_\text{C})$ в конформации *A* соединения **50**, вследствие зависимости Карплусовского типа для вицинальных КССВ $^3J(\text{Se}, \text{H})$, заметно больше (около 5 Гц), чем в конформации *B* (около 2 Гц), что соответствует *транс* ориентации атомов Se и H_C в конформации *A* и *гош* ориентации в конформации *B*. Наиболее сильные различия в величинах КССВ соединения **50** наблюдаются для геминальных констант $^2J(\text{Se}, \text{H})$ с участием диастереотопных протонов H_Y и H_Z. Так, значение константы $^2J(\text{Se}, \text{H}_\text{Y})$ в конформации *A*, в которой протон H_Y занимает экваториальное положение, равно почти 29 Гц, с другой стороны, в конформации *B*, в которой протон H_Y находится в аксиальном положении, значение константы $^2J(\text{Se}, \text{H}_\text{Y})$ равно 0 Гц. То же самое относится и к константе $^2J(\text{Se}, \text{H}_\text{Z})$. С учетом конформационного усреднения, константы $^2J(\text{Se}, \text{H}_\text{Y})$ и $^2J(\text{Se}, \text{H}_\text{Z})$ имеют существенно различающиеся значения: около 23 Гц и, соответственно, около 5 Гц, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (25.9 Гц и 7.7 Гц).

Таким образом, вследствие ориентационного эффекта НЭП σ -типа атома селена и зависимости Карплусовского типа, величины геминальных и вицинальных констант $^2J(\text{Se}, \text{H})$ и $^3J(\text{Se}, \text{H})$ заметно различаются для различных диастереотопных протонов. Это позволило провести однозначные отнесения сигналов диастереотопных протонов в ряду селеносодержащих гетероциклов **45-50**, что в очередной раз подтвердило перспективность использования КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ как инструмента выяснения структуры соединений.

Оценка точности расчета геминальных и вицинальных селен-протонных КССВ

Результаты расчетов геминальных и вицинальных селен-протонных КССВ, представленные в главе 2 диссертации, свидетельствуют об очень хорошем согласии теоретических значений констант $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ с соответствующими экспериментальными данными. Так, средняя абсолютная ошибка (САО) 68-ми рассчитанных значений КССВ $^2J(\text{Se}, \text{H})$ относительно эксперимента составила 1.65 Гц при ширине диапазона изменения этих значений примерно в 60 Гц. В то же время, САО 48-ми рассчитанных значений КССВ $^3J(\text{Se}, \text{H})$ относительно эксперимента составила 0.74 Гц при ширине диапазона их изменения примерно в 20 Гц. Это говорит об очень хорошей точности использованной вычислительной схемы, базирующейся на методе поляризационного пропагатора второго порядка SOPPA без учета поправок. Из этого следует, что расчеты геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в большинстве случаев вполне допустимо проводить без учета эффектов растворителя и, тем более, без учета столь ресурсоемких поправок как поправки на колебания и релятивистские эффекты. Таким образом, расчет геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ представляет собой достаточно простой и эффективный инструмент стереохимического анализа.

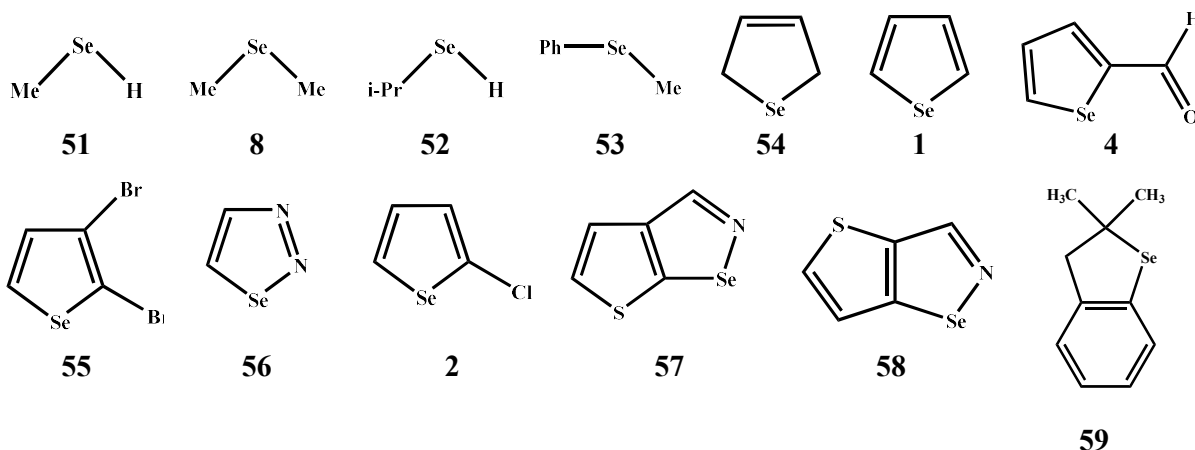
ГЛАВА 3. КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$

В данном разделе представлены результаты исследования факторов точности расчета КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$, которые включают, прежде всего, качество различных схем локально плотных базисных наборов и влияние релятивистских эффектов. Особое место в данных исследованиях занимает именно изучение релятивистских эффектов на КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$, поскольку ранее этот вопрос никем не рассматривался. Связано это было с тем, что селен долгое время считался легким элементом и, по этой причине, релятивистский уровень теории полагали избыточным для расчетов КССВ селена с легкими ядрами, в частности, с углеродом. Кроме того, в данном разделе также представлены результаты впервые проведенного на высоком уровне теории исследования стереоспецифичности геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$.

Исследование факторов точности расчета прямых КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ на примере серии селеносодержащих гетероциклов и родственных им селенидов

Основной целью работы, результаты которой представлены в данном разделе, являлось всестороннее изучение различных факторов точности расчета КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ на примере селен-углеродных констант через одну связь. До проведения данных систематических исследований в мировой литературе встречались лишь единичные работы, представляющие результаты квантово-химических расчетов КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$, выполненных с недостаточно высокой точностью.

Первое систематическое исследование с целью разработки практической методологии расчета КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ было проведено именно в данной работе на примере прямых селен-углеродных констант в широком ряду селеноорганических соединений:



На первом этапе была проведена оценка точности расчетов КССВ $^1J(\text{Se,C})$ в молекулах **1**, **51** и **56** в рамках нерелятивистского метода DFT с различными функционалами при использовании локально плотной схемы базисных наборов (ЛПБН), подразумевающей базисный набор aug-cc-pVTZ-J на атоме селена и α -углероде и cc-pVDZ на остальной части молекулы. В результате было установлено, что ошибка такой ЛПБН относительно полной схемы (aug-cc-pVTZ-J на всех атомах) не превосходит 0.2 Гц, поэтому дальнейшее исследование проводилось с использованием описанной схемы ЛПБН.

Далее были проведены расчеты КССВ $^1J(\text{Se,C})$ в серии соединений **1**, **2**, **4**, **8**, **51-59** на нерелятивистском уровне теории в рамках метода SOPPA(CC2). Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными (взятыми из различных литературных источников) выявило, что нерелятивистский уровень SOPPA(CC2) обеспечивает недостаточно точные значения $^1J(\text{Se,C})$, существенно заниженные по абсолютному значению по сравнению с экспериментом. В среднем эта недооценка составляет около 30% от экспериментальных значений $^1J(\text{Se,C})$. Соответственно, было выдвинуто предположение, что это может быть связано с пренебрежением релятивистскими эффектами. Для проверки выдвинутого предположения на уровне 4DFT были рассчитаны релятивистские поправки к $^1J(\text{Se,C})$ в серии рассматриваемых соединений. В расчетах релятивистских поправок к $^1J(\text{Se,C})$ на уровне 4DFT использовались четыре известных обменно-корреляционных функционала, B3LYP, PBE0, KT2, LDA. Было установлено, что релятивистские поправки заметно различаются для различных обменно-корреляционных функционалов. Так, для функционалов B3LYP, PBE0, KT2 и LDA релятивистские поправки в среднем по всем КССВ составляют 20, 24, 13 и 11% от релятивистских значений, соответственно.

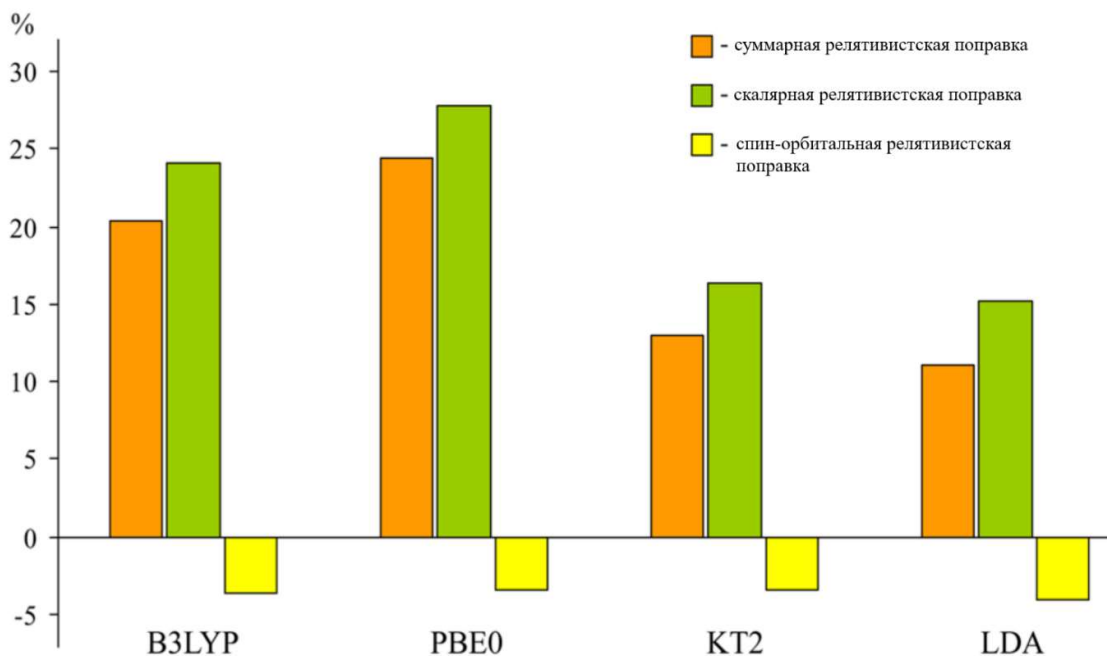


Рисунок 19. Средние релятивистские скалярные и спин-орбитальные поправки к КССВ $^1J(\text{Se,C})$ в серии соединений **1, 2, 4, 8, 51-59**, рассчитанные в рамках формализма 4DFT с использованием различных обменно-корреляционных функционалов.

На рис. 19 представлены усредненные по всем соединениям полные релятивистские поправки к КССВ $^1J(\text{Se,C})$ вместе со средними скалярными и спин-орбитальными вкладами, рассчитанными в рамках формализма 4DFT с различными обменно-корреляционными функционалами. Они выражены в процентах относительно полных релятивистских значений. Положительное направление оси ординат соответствует увеличению абсолютного значения КССВ. Как видно из рисунка 19, основная часть полных релятивистских поправок определяется именно скалярной составляющей. Скалярные и спин-орбитальные релятивистские поправки имеют разные знаки.

Поскольку все функционалы дают заметно различающиеся релятивистские поправки, то для того, чтобы оценить, какой из этих функционалов при расчетах $^1J(\text{Se,C})$ наиболее корректно описывает релятивистские эффекты, рассматривались различные гибридные схемы, в которых результирующая КССВ состоит из суммы нерелятивистских значений SOPPA(CC2) и соответствующих релятивистских поправок. Хорошее соответствие теоретических значений $^1J(\text{Se,C})$ в рассмотренной серии соединений, полученных в рамках самой точной гибридной схемы $J = J_{\text{SOPPA}(\text{CC}2)} + \Delta\text{rel}_{4\text{DFT-B3LYP}}$ с экспериментальными данными продемонстрировано графиком корреляции на рис. 20.

Таким образом, очевидно, что для получения адекватных значений КССВ $^1J(\text{Se,C})$ действительно необходим учет релятивистских эффектов. Роль релятивистских эффектов в КССВ $^1J(\text{Se,C})$ оказалась настолько существенной, что практически весь разрыв в 30% между нерелятивистской теорией SOPPA(CC2) и экспериментом можно объяснить именно пренебрежением релятивистскими эффектами. Так, рассчитанные релятивистские поправки к прямым КССВ $^1J(\text{Se,C})$ в серии соединений **1, 2, 4, 8, 51-59** в среднем составили около 29% от экспериментальных значений (для функционала B3LYP), при разбросе значений от 16 до 33%, в зависимости от соединения. При этом, наблюдается ярко выраженная зависимость величины релятивистских эффектов от структуры соединения. Было показано, что релятивистские поправки к КССВ $^1J(\text{Se,C})$ определяется именно скалярной составляющей.

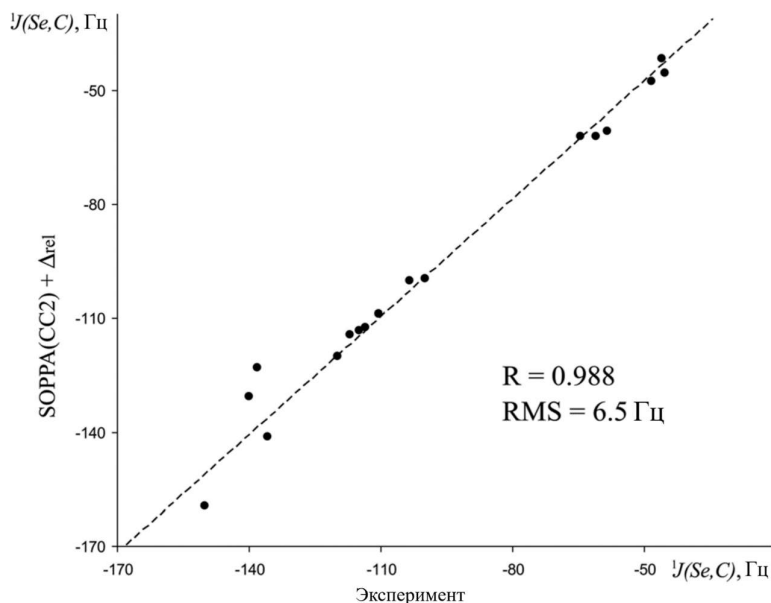


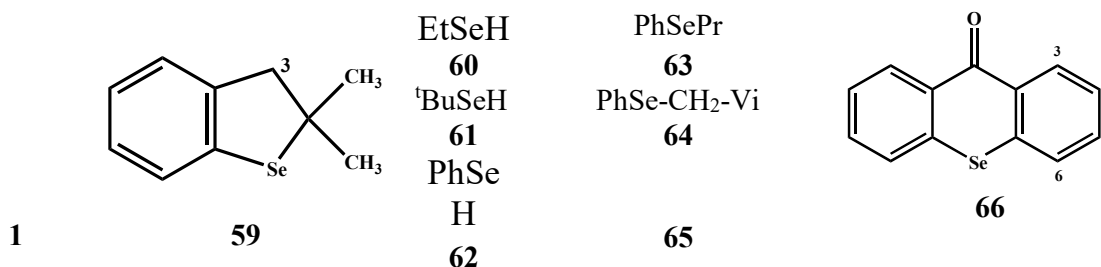
Рисунок 20. График корреляции $^1J(\text{Se,C})$ (в Гц) в серии соединений **1**, **2**, **4**, **8**, **51-59**, рассчитанных на уровне SOPPA(CC2) с учетом релятивистских поправок уровня 4DFT(B3LYP) с соответствующими экспериментальными значениями.

Также по результатам данного исследования можно заключить, что для расчета $^1J(\text{Se,C})$ можно использовать эффективную схему локально плотных базисных наборов (ЛПБН), подразумевающую базисный набор aug-сс-pVTZ-J на атомах селена и α -углеродах и сс-pVDZ на остальной части молекулы. Такая ЛПБН, по сравнению с полной схемой aug-сс-pVTZ-J, дает заметное сокращение размера базисного пространства, и, при этом, не приводит к сколько-нибудь заметному ухудшению точности результатов.

Изучение стереохимического поведения геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$

В главе 2 данной работы было показано, что геминальные и вицинальные КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ демонстрируют ярко выраженную стереоспецифичность. Для геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ подобный вопрос ранее никем не изучался с помощью квантово-химических расчетов.

Для изучения стереохимических особенностей КССВ $^{2,3}J(\text{Se,C})$ были проведены расчеты соответствующих констант на примере девяти селеноорганических соединений:



Расчеты КССВ были проведены по гибридной схеме, где базовые нерелятивистские значения рассчитывались в рамках SOPPA(CC2), а релятивистские поправки рассчитывались в рамках формализма 4DFT с использованием функционала PBE0. В таблице 11 представлены рассчитанные значения КССВ $^{2,3}J(\text{Se,C})$ в серии соединений **1**, **59-66** с учетом усреднения по конформационным состояниям. Согласно полученным данным, полные значения J заметно

различаются для разных конформеров, а также в зависимости от месторасположения углерода относительно селена. Было установлено, что эти различия обусловлены именно

Таблица 11. КССВ $^{2,3}J(\text{Se},\text{C})$ (в Гц), рассчитанные в серии соединений **1**, **59-66** в рамках гибридной схемы $J = J_{\text{SOPPA}(\text{CC2})} + \Delta\text{rel}_{4\text{DFT-PBE0}}$.

№	КССВ	J	$\langle J \rangle$	$J_{\text{эксп}}$
1	$^{2/3}J(\text{Se},\text{C})$	-4.08		(-)5.7
59	$^{2/3}J(\text{Se},\text{C}_3)$	-4.13		(-)3.1
	$^2J(\text{Se},\text{C}_{\text{CH}_3\text{-ax}})$	5.11	12.05	13.7
	$^2J(\text{Se},\text{C}_{\text{CH}_3\text{-eq}})$	18.99		
60	$^2J(\text{Se},\text{C})$	3.46		4.1
61	$^2J(\text{Se},\text{C}_1)$	30.94	8.23	10.7
	$^2J(\text{Se},\text{C}_2)$	-3.13		
62	$^2J(\text{Se},\text{C})$	8.92		9.7
63	$^3J(\text{Se},\text{C}_{\text{Pr}})$	4.33		5.6
64	$^3J(\text{Se},\text{C}_{\text{Vi}})$	5.69		5.9
65	$^2J(\text{Se},\text{C}_{\text{sp}})$	-37.6		(-)36.3
66	$^2J(\text{Se},\text{C}_6)$	32.3		34.0
	$^3J(\text{Se},\text{C}_3)$	-1.74		(-)2.7
	$^3J(\text{Se},\text{C}_5)$	11.64		11.9

Ферми-контактным вкладом в нерелятивистские КССВ, который в большинстве случаев является лидирующим. Как видно из таблицы 11, результирующие конформационно усредненные значения геминальных и вицинальных КССВ Se-C в соединениях **1**, **59-66** находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Так, CAO, рассчитанная относительно эксперимента для конформационно усредненных значений, составила примерно 1.2 Гц при том, что рассмотренные КССВ охватывают диапазон шириной в 70 Гц. Релятивистские поправки к рассмотренным КССВ Se-C в соединениях заметно различаются от соединения к соединению.

По полученным данным, релятивистские поправки в среднем составляют около 15% от результирующих значений КССВ Se-C с разбросом значений от 0.1 до 9.13 Гц, в зависимости от соединения. Улучшение точности результатов при учете релятивистских поправок показано на рис. 21.

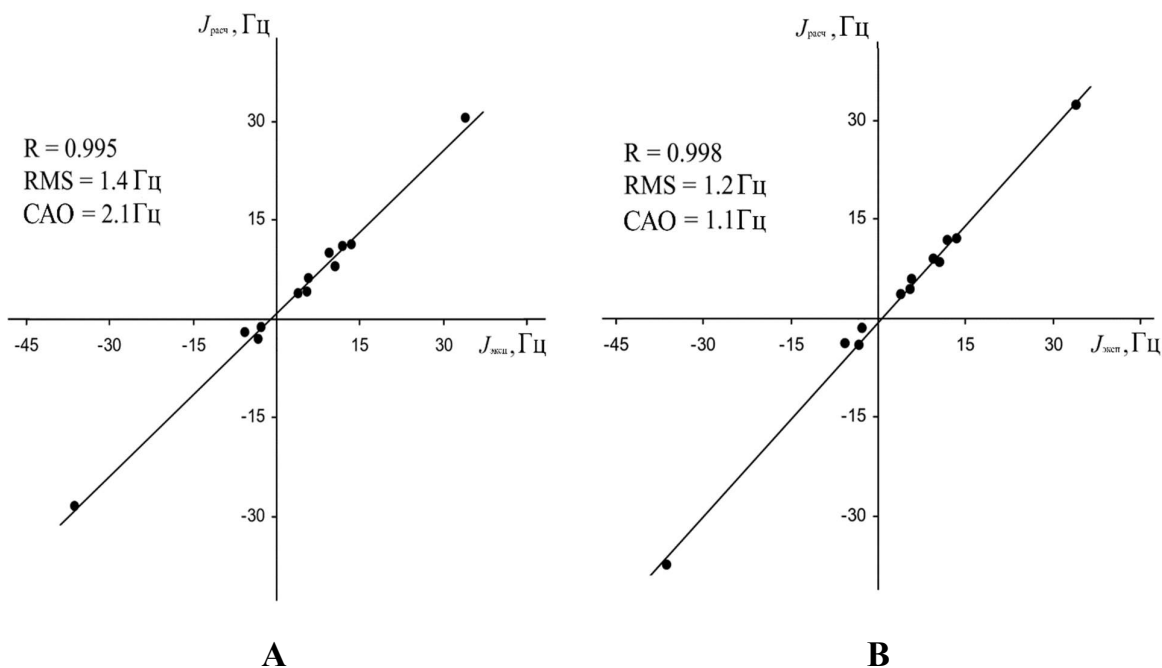


Рисунок 21. Графики корреляции экспериментальных и теоретических значений геминальных и вицинальных КССВ, $^{2,3}J(^{77}\text{Se},^{13}\text{C})$, рассчитанных в серии соединений **1**, **59-66** на уровне SOPPA(CC2) без учета (А) и с учетом (В) релятивистских поправок уровня 4DFT(PBE0).

Для изучения стереоспецифичности геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ были построены зависимости $^2J(\text{Se,C})$ в этан- и этенселеноле и $^3J(\text{Se,C})$ в пропан-1-селеноле и бута-1,3-диен-2-селеноле от диэдральных углов ϕ , см. рис. 22.

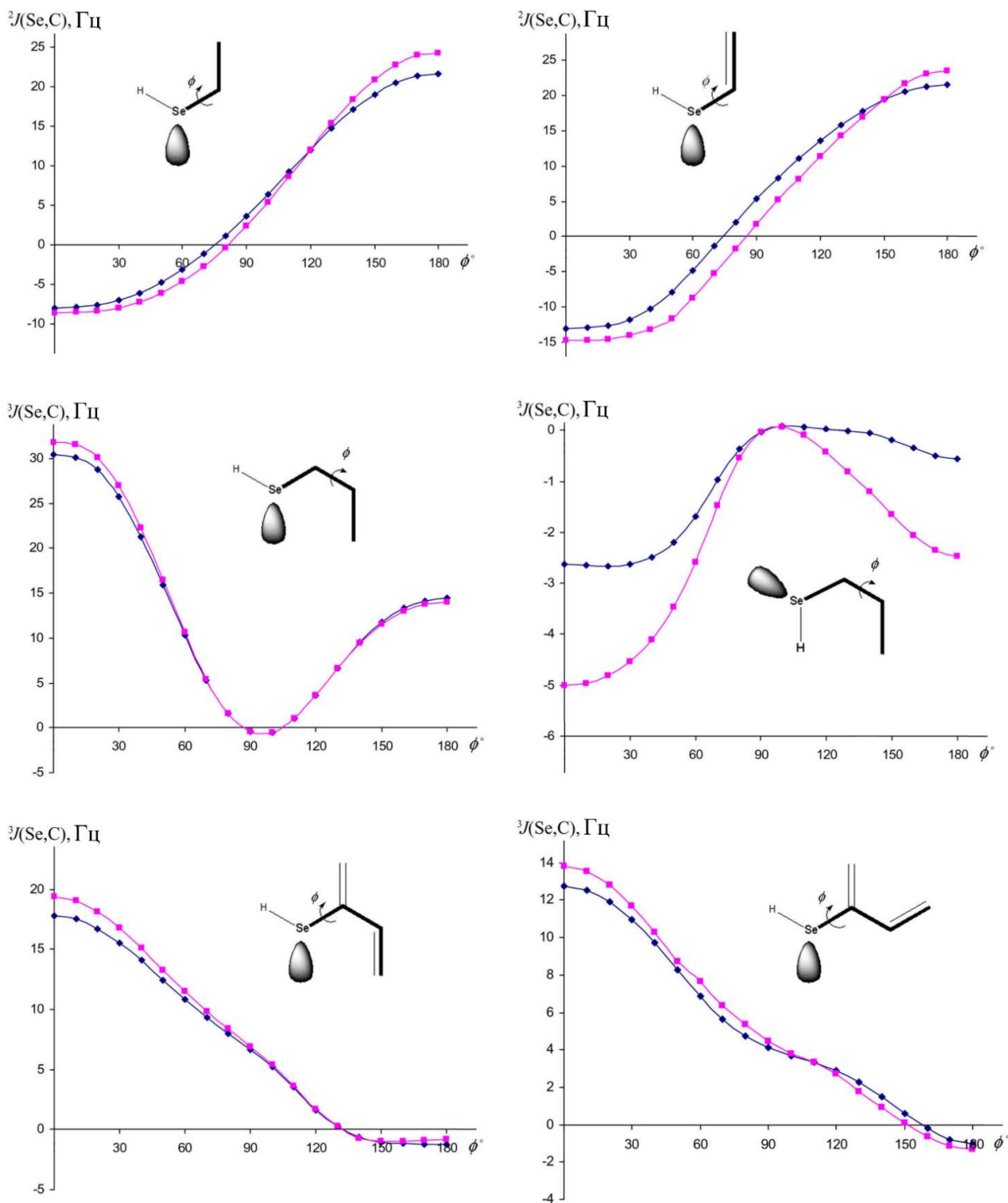


Рисунок 22. Зависимости $^2J(\text{Se,C})$ и $^3J(\text{Se,C})$ от диэдральных углов ϕ в четырех модельных соединениях, рассчитанные на уровне SOPPA(CC2) без учета (синие кривые) и с учетом (фиолетовые кривые) релятивистских поправок. Значения $\phi = 0^\circ$ соответствуют синперипланарным конформациям по отношению к внутренним вращениям, как показано на рисунке.

Таким образом, было обнаружено, что геминальные и вицинальные КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ обладают ярко выраженной стереоспецифичностью. Характерные зависимости КССВ $^2J(\text{Se,C})$ и $^3J(\text{Se,C})$ от диэдральных углов были рассчитаны впервые именно в рамках данной работы на примере этан- и этенселенола и пропан-1-селенола и бута-1,3-диен-2-селенола, соответственно. При этом было показано, что расчет релятивистских эффектов при изучении КССВ $^{2,3}J(\text{Se,C})$ играет заметно более важную роль, чем для КССВ $^{2,3}J(\text{Se,H})$, что демонстрируется хорошим согласием с экспериментом.

Исследование прямых КССВ с участием ядер селена и различных ЯМР-активных ядер

Исследования КССВ, вовлекающие ядра селена с протонами и углеродами (результаты которых освещены в предыдущих разделах), были расширены на различного типа КССВ селена через одну связь с другими ЯМР-активными ядрами. Таким образом, рассмотренный ряд констант включал КССВ $^1J(^{77}\text{Se,X})$, где $X = ^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}$, и ^{77}Se . Учитывая, что релятивистские эффекты для КССВ $^1J(^{77}\text{Se},^{13}\text{C})$ составляют в среднем около 29% от экспериментальных значений, то особенно важным аспектом данной работы было выявление роли релятивистских эффектов в прямых КССВ $^1J(^{77}\text{Se,X})$, включающих более тяжелые ядра по сравнению с углеродом.

Исследование проводилось на примере 14 селеносодержащих соединений: MeSeH (51), SeH_2 (67), CF_3SeNH_2 (68), Me_2SeF_2 (69), SeF_6 (70), $\text{F}_2\text{Se=O}$ (71), F_2SeO_2 (72), EtSeSiMe_3 (73), MeSePMe_2 (74), MeSePOMe_2 (75), $\text{Me}_3\text{P=Se}$ (76), $\text{F}_3\text{P=Se}$ (77), $\text{Cl}_3\text{P=Se}$ (78), Se_2Me_2 (79).

На начальном этапе были проведены расчеты на нерелятивистском уровне теории SOPPA(CCSD) для оценки отклонения нерелятивистских теоретических значений от экспериментальных данных.

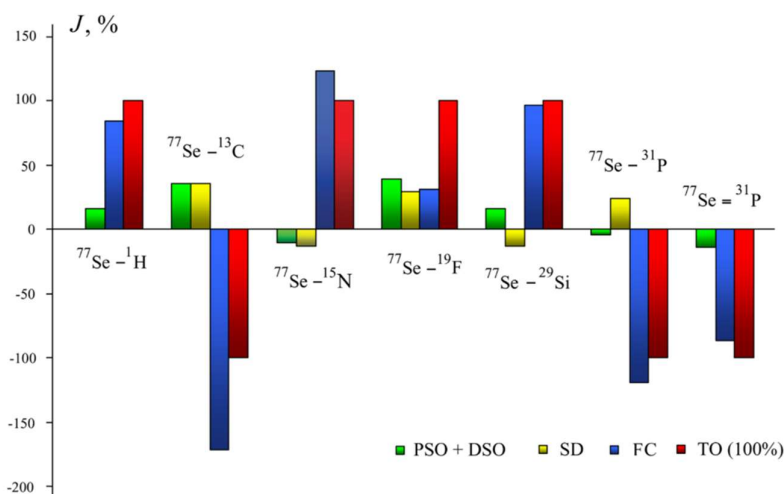


Рисунок 23. Вклады FC, SD и сумма PSO + DSO (в %) по отношению к результирующим КССВ, $J_{\text{SOPPA(CCSD)}}$, в соединениях 51, 67-78. Синие столбцы – FC; зеленые столбцы – сумма вкладов PSO + DSO; желтые столбцы – SD вклад; красные столбцы (ТО) – результирующие значения, принятые за $\pm 100\%$, в зависимости от знака.

Вклады FC, SD и сумма PSO + DSO по отношению к результирующим КССВ проиллюстрированы на рис. 23. Как можно видеть из рис. 23, почти во всех случаях доминирующим вкладом является Ферми-контактный вклад. Исключением является КССВ $^1J(\text{Se,F})$, где PSO и SD вклады, каждый в отдельности, сопоставимы с Ферми-контактным вкладом. Стоит отметить, что у многих представленных КССВ SD вклады имеют необычно большую величину.

На основании данных, полученных на нерелятивистском уровне, был сделан вывод о том, что одного только нерелятивистского метода подхода для расчета различных типов КССВ, вовлекающих ядра селена, недостаточно – удовлетворительного согласия теоретических значений с экспериментальными данными не наблюдается (средняя абсолютная процентная ошибка САПО около 20%).

Значения КССВ, полученные по методу SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J с учетом релятивистских поправок, рассчитанных на уровне 4DFT-PBE0, приведены в таблице 12. Из

сравнения результирующих теоретических данных таблицы 12 с экспериментальными значениями следует, что их среднее относительное отклонение от экспериментальных значений составляет около 10% (без учета значения $^1J(\text{Se},\text{Se})$ в молекуле **79**), что, очевидно, представляет заметное улучшение точности по сравнению с нерелятивистским рассмотрением.

Таблица 12. КССВ $^1J(^{77}\text{Se},\text{X})$ (в Гц), где $\text{X} = ^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}$, и ^{77}Se , в соединениях **51**, **67-79**, рассчитанные методом SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J с учетом поправок на релятивистские эффекты, полученных на уровне 4DFT-PBE0, в сравнении с экспериментальными данными взятыми из разных источников.

№	КССВ	$J_{\text{SOPPA(CCSD)}}$	$\Delta_{\text{rel}}(\text{DFT-PBE0})$			$J_{\text{SOPPA(CCSD)}} + \Delta_{\text{rel}}(\text{DFT})$	$J_{\text{эксп}}$
			$\Delta_{\text{SR-rel}}$	$\Delta_{\text{SO-rel}}$	Δ_{rel}		
67	$^1J(\text{Se},\text{H})$	107.96	-35.97	1.14	-34.83	73.13	60.8
51	$^1J(\text{Se},\text{C})$	-34.02	-15.51	5.24	-10.27	-44.29	-48.3
68	$^1J(\text{Se},\text{N})$	62.39	7.84	-4.94	2.90	65.29	60.1
69	$^1J(\text{Se},\text{F})$	395.27	122.25	38.85	161.10	556.37	634.0
70	$^1J(\text{Se},\text{F})$	-1360.17	-117.91	57.34	-60.57	-1420.74	-1423.0
71	$^1J(\text{Se},\text{F})$	-834.47	50.01	34.65	84.66	-749.81	-837.0
72	$^1J(\text{Se},\text{F})$	-1385.92	-67.89	35.64	-32.25	-1418.17	-1580.0
73	$^1J(\text{Se},\text{Si})$	72.86	28.13	-4.36	23.77	96.63	107.3
74	$^1J(\text{Se},\text{P})$	-222.52	-6.91	15.92	9.01	-213.51	-205 ± 6
75	$^1J(\text{Se},\text{P})$	-259.80	-56.56	20.01	-36.55	-296.35	-367.9
76	$^1J(\text{Se},\text{P})$	-747.05	-121.01	50.73	-70.28	-817.33	-684.0
77	$^1J(\text{Se},\text{P})$	-1265.79	-258.19	80.73	-177.46	-1443.25	-1490.0
78	$^1J(\text{Se},\text{P})$	-1104.58	-185.62	141.26	-44.36	-1148.94	-1065.0
79^a	$^1J(\text{Se},\text{Se})$	-14.35	86.78	13.68	100.46	86.11	20.0

^a Конформационно усредненные значения.

Влияние скалярных эффектов значительно превосходит влияние спин-орбитальных эффектов на КССВ с участием селена, хотя для некоторых соединений значения $\Delta_{\text{SR-rel}}$ и $\Delta_{\text{SO-rel}}$ сопоставимы, например, в случае $^1J(\text{Se},\text{F})$ в соединении **71** оба вклада в Δ_{rel} положительны и находятся в соотношении 7:5.

Таким образом, в ходе данной работы впервые на систематическом уровне была исследована возможность корректного расчета прямых КССВ, включающих ядра селена и различные ЯМР-активные ядра, такие как $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}$, и ^{77}Se . Было установлено, что для всех типов $^1J(\text{Se},\text{X})$ вычислительная схема, построенная на сочетании метода SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J для расчета базовых нерелятивистских значений с методом 4DFT(PBE0) для расчета релятивистских поправок, дает хорошее согласие с экспериментом. Средняя абсолютная процентная ошибка (САПО) для такой гибридной схемы составила всего 10%. Впервые для каждого типа КССВ $^1J(\text{Se},\text{X})$ были оценены характерные релятивистские поправки. Было установлено, что во всех случаях влияние скалярных эффектов превосходит влияние спин-орбитальных эффектов на КССВ с участием селена.

ГЛАВА 4. КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ ЯДЕР ТЕЛЛУРА

Квантово-химические расчеты КССВ с участием теллура являются очень перспективным средством анализа спектров ЯМР теллуросодержащих соединений. Однако, до появления первых наших публикаций, посвященных коррелированным неэмпирическим расчетам КССВ с участием теллура, систематического исследования подходов к расчету этих КССВ не проводилось. Для того, чтобы заполнить этот пробел, с одной стороны, нами впервые в мире была исследована возможность высокоточного расчета КССВ теллура с наиболее популярными ЯМР - активными ядрами, ^1H , ^{13}C , ^{31}P , и, с другой стороны, была изучена стереоспецифичность геминальных и вицинальных КССВ $^{2,3}J(\text{Te},\text{H})$, потенциально являющихся очень эффективным инструментом стереохимического анализа.

Геминальные и вицинальные КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$

Коррелированные высокоуровневые расчеты КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$ были впервые проведены в рамках данной работы при использовании различных моделей метода поляризационного пропагатора второго порядка, SOPPA, SOPPA(CC2), SOPPA(CCSD), а также в рамках формализма DFT, с учетом релятивистских, колебательных и сольватационных поправок. Для проведения этих расчетов нашим коллегой профессором С. П. А. Зауэром был создан новый базисный набор, av3z-J, для теллура, полученный из релятивистского базисного набора Дайла, dyall.av3z.

В качестве объектов, для которых рассчитывались КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$, были выбраны теллурофен (**80**) и дивинил теллурид (**81**). Теоретические значения КССВ в сравнении с экспериментальными данными (полученными в данной работе) для теллурофена приведены в таблице 13.

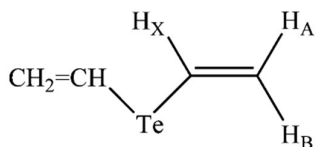
Таблица 13. КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$ (в Гц) в теллурофене, рассчитанные в рамках нерелятивистских подходов SOPPA, SOPPA(CC2), SOPPA(CCSD), DFT(B3LYP), DFT(PBE0) с использованием базисного набора av3z-J на теллуре, aug-cc-pVTZ-J на протоне, участвующем в КССВ, и cc-pVDZ – на остальных атомах, с учетом релятивистских (Δ_{rel}), колебательных (Δ_{vib}) и сольватационных (Δ_{solv}) поправок.

КССВ	Метод	$J_{\text{нrel}}$	Δ_{rel}	Δ_{vib}	Δ_{solv}	J
$^2J(\text{Te},\text{H})$	DFT-B3LYP	-100.3	-17.6	-0.1	-0.1	-118.1
	DFT-PBE0	-94.4	-17.6	-0.1	-0.1	-112.2
	SOPPA	-90.8	-17.6	-0.1	-0.1	-108.6
	SOPPA(CC2)	-89.9	-17.6	-0.1	-0.1	-107.7
	SOPPA(CCSD)	-87.4	-17.6	-0.1	-0.1	-105.2
	Эксперимент					(-)101.7
$^3J(\text{Te},\text{H})$	DFT-B3LYP	-21.5	5.1	0.6	-0.6	-16.4
	DFT-PBE0	-19.3	5.1	0.6	-0.6	-14.2
	SOPPA	-28.9	5.1	0.6	-0.6	-23.8
	SOPPA(CC2)	-29.1	5.1	0.6	-0.6	-24.0
	SOPPA(CCSD)	-27.4	5.1	0.6	-0.6	-22.3
	Эксперимент					(-)20.2

Из представленных данных следует, что для обеих КССВ, $^2J(\text{Te},\text{H})$ и $^3J(\text{Te},\text{H})$, SOPPA и его модификации, примененные с учетом трех типов поправок, дают наиболее близкие к экспериментальным данным значения. Самый точный из трех методов поляризационного пропагатора, метод SOPPA(CCSD), с учетом трех типов поправок обеспечивает значения КССВ $J(\text{Te},\text{H})$ в теллурофене с точностью в 3% для $^2J(\text{Te},\text{H})$ и 1% для $^3J(\text{Te},\text{H})$ в сравнении с

экспериментом. По сравнению с единичными примерами расчетов КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$ из мировой литературы, в которых попадание теоретического значения хотя бы в правильный порядок их экспериментальной величины расценивалось как успех, точность, полученную в данной работе, можно рассматривать как значительное продвижение вперед в расчетах КССВ с участием теллура.

В дивинил теллуриде на уровне SOPPA(CCSD)/av3z-J//aug-cc-pVTZ-J с учетом релятивистских поправок и конформационного состава также были рассчитаны геминальные и вицинальные КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$. Результаты приведены в таблице 14.



81

Таблица 14. Рассчитанные конформационно усредненные КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$ (в Гц) в дивинил теллуриде в сравнении с экспериментом.

КССВ	$\langle J \rangle$	J_{exp}
$^2J(\text{Te}, \text{H}_x)$	-50.5	(-)48.7
$^3J(\text{Te}, \text{H}_A)$	-39.1	(-)43.0
$^3J(\text{Te}, \text{H}_B)$	-20.5	(-)20.7

Из сопоставления усредненных теоретических значений КССВ $\langle J \rangle$ с экспериментальными данными таблицы 14 следует, что их отклонение от эксперимента не превышают 4 Гц, что говорит о достаточно высокой точности расчетов. В ходе расчетов было обнаружено, что КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$ различаются в различных конформационных состояниях, особенно это было заметно в случае КССВ $^2J(\text{Te}, \text{H}_x)$, величина которой в разных конформерах различается на 60 Гц. Следует отметить, что доля релятивистских вкладов также сильно зависит от конформера. Все это означает наличие сильной стереоспецифичности вицинальных и, особенно, геминальных КССВ $J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H})$ по отношению к внутреннему вращению вокруг связи $\text{Te}-\text{C}$.

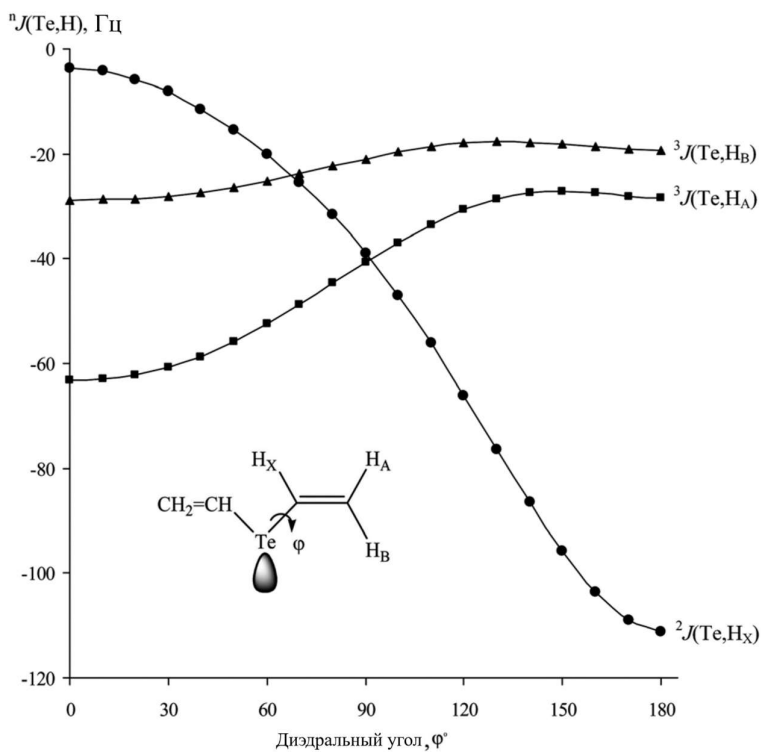


Рисунок 24. Зависимости КССВ $^2J(\text{Te}, \text{H})$ и $^3J(\text{Te}, \text{H})$ в дивинил теллуриде (81) от двугранного угла $\varphi = \text{C}-\text{Te}-\text{C}-\text{C}$.

Для КССВ $^{125}\text{Te}-^1\text{H}$ практических исследований стереоспецифичности на теоретическом уровне до сих пор не проводилось. Таким образом, в рамках данной работы были впервые определены зависимости всех трех теллур-протонных КССВ в дивинил теллуриде от угла поворота винильной группы, φ , меняющегося от 0 до 180° с шагом в 10° , на уровне SOPPA(CCSD)/av3z-J//aug-cc-pVTZ-J. Результирующие кривые представлены на рис. 24. Как видно из этого рисунка, наиболее ярко выраженное изменение при возрастании диэдрального угла $\varphi = \text{C}-\text{Te}-\text{C}-\text{C}$ от 0 до 180° происходит у КССВ $^2J(\text{Te}, \text{H}_x)$. Она возрастает по модулю на рассмотренном диапазоне φ более чем на 100 Гц.

Обе вицинальные КССВ, *цисоидная* $^3J(\text{Te}, \text{H}_\text{B})$ и, особенно, *трансoidная* $^3J(\text{Te}, \text{H}_\text{A})$ заметно меняются при возрастании ϕ , хотя и не в такой степени как $^2J(\text{Te}, \text{H})$.

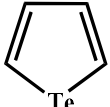
Таким образом, в рамках данной работы впервые были проведены высокоточные расчеты геминальных и вицинальных КССВ $^{2,3}J(\text{Te}, \text{H})$ на коррелированном теоретическом уровне, подразумевающем метод SOPPA(CCSD) с учетом релятивистских, колебательных и сольватационных поправок. Впервые была исследована роль релятивистских эффектов в КССВ $^{2,3}J(\text{Te}, \text{H})$. А также была продемонстрирована яркая стереоспецифичность КССВ $^{2,3}J(\text{Te}, \text{H})$ на примере дивинил теллурида.

Прямые КССВ $^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}$

Квантово-химические расчеты КССВ $^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}$ через одну связь, показавшие хорошее согласие теоретических значений с экспериментальными данными, были впервые представлены в рамках данной работы. КССВ $^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}$ рассчитывались в рамках гибридной схемы, подразумевающей вычисление нерелятивистских базовых значений в рамках метода SOPPA (J_{SOPPA}), и релятивистских (Δ_{rel}), колебательных (Δ_{vib}) и сольватационных поправок (Δ_{solv}) – в рамках формализма DFT в сочетании с функционалом PBE0. Основные результаты по расчету КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$, полученные с использованием базисного набора av3z-J на теллуре, в четырех теллуросодержащих соединениях, Me_2Te (**82**), $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ (**83**), $(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{Te}$ (**84**) и $\text{C}_4\text{H}_4\text{Te}$ (**80**), представлены в таблице 15.

На теллур поочередно устанавливались известные релятивистские базисные наборы Дайла, dyall.v3z, dyall.av3z, dyall.cv3z, dyall.acv3z, а также релятивистский J -ориентированный базисный набор av3z-J. Было установлено, что результирующие значения КССВ для всех рассмотренных молекул, полученные с базисными наборами av3z-J, dyall.v3z, dyall.av3z на теллуре, представляют собой близкие значения, отклоняющиеся друг от друга не более чем на 1%. Аналогично, данные полученные с базисными наборами с добавленными тяжелыми остоными функциями, dyall.cv3z и dyall.acv3z, также практически идентичны. При этом, разница между характерными значениями этих двух категорий данных составляет от 15 до 25% в зависимости от молекулы. Самые точные в сравнении с экспериментом результаты были получены с использованием базисных наборов av3z-J, dyall.v3z, dyall.av3z на теллуре, в то время как включение тяжелых остоных базисных функций (базисы dyall.cv3z и dyall.acv3z) для описания атома теллура заметно увеличило отклонение рассчитанных значений от эксперимента. Значения разного рода поправок к КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$ оказались слабо чувствительными к выбору базисного набора на теллуре.

Таблица 15. КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$ (в Гц), полученные в рамках гибридной схемы $J_{\text{SOPPA}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{vib}} + \Delta_{\text{solv}}$ с использованием базисного набора av3z-J на теллуре.

№	Молекула	J_{SOPPA}	Δ_{rel}	Δ_{solv}	Δ_{vib}	J_{tot}	J_{exp}
82	Me_2Te	73.31	70.60	-6.58	9.50	146.83	158 (C_6D_6)
83	$(\text{CF}_3)_2\text{Te}$	201.24	195.50	-	16.46	413.20	423.2 (чистая жидкость)
84	$(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{Te}$	288.73	292.24	4.85	19.59	605.41	538.5 (C_6D_6)
80		159.60	137.31	-2.11	10.76	305.56	302.4 (CD_3) $_2\text{CO}$

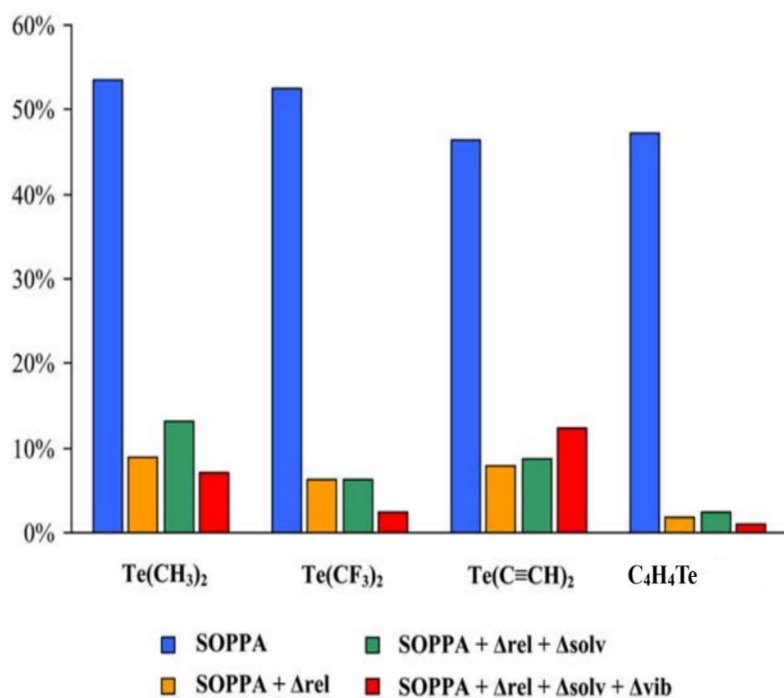


Рисунок 25. Изменение ошибки значений КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$ в соединениях **80, 82-84** относительно эксперимента в процентах с последовательным учетом различных типов поправок.

Важность учета разного типа поправок продемонстрирована на рис. 25, где представлено изменение ошибки теоретических значений КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$ в четырех соединениях **80, 82-84** относительно эксперимента (в процентах) с последовательным учетом различных типов поправок к J_{SOPPA} . Из данной диаграммы следует, что расчет КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$ на нерелятивистском уровне теории не имеет никакого смысла, каким бы высоким этот уровень ни был. Точность результирующей схемы $J_{\text{SOPPA}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{solv}} + \Delta_{\text{vib}}$ характеризуется САО и САПО в 22.8 Гц и 5.7%, соответственно.

В работе также исследовался вопрос фактора релятивистской геометрии. Рассматривались 4 уровня оптимизации в рамках теории DFT: 4-компонентный уровень, 4-компонентная аппроксимация нерелятивистского уровня Леви-Леблонда, аппроксимация нерелятивистского предела в рамках исключения релятивистских эффектов путем завышения скорости света – схема «10с» и обычный однокомпонентный нерелятивистский уровень. Наиболее точные в сравнении с экспериментом результаты получаются при использовании нерелятивистской схемы «10с» для оптимизации геометрии. Применение релятивистской теории при оптимизации структур не привело к существенным изменениям КССВ по отношению к значениям, полученным на нерелятивистских геометриях. Более того, использование релятивистских геометрий во всех случаях дало результаты, уступающие по точности нерелятивистскому расчету.

Таким образом, в рамках данной работы было показано, что при расчете КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$ критически важен учет релятивистских эффектов, которые составляют примерно половину результирующих значений. Было установлено, что КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$ проявляют высокую чувствительность к качеству базисного набора, установленного на теллуре. Было показано, что гибридная схема, построенная на методе SOPPA в сочетании с поправками на эффекты растворителя, колебаний и релятивизма, с использованием локально плотной схемы базисных наборов av3z-J/aug-cc-pVTZ-J/cc-pVDZ, обеспечивает хорошую точность расчета КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$, характеризуясь САО и САПО, соответственно, в 22.8 Гц в 5.7%.

Разработка новых эффективных специализированных J -ориентированных базисных наборов для атомов селена и теллура

В предыдущем разделе было показано, что КССВ $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$, в отличие от КССВ $^{2,3}J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H})$, проявляет заметную чувствительность к составу базисного набора,

использованного на теллуре. Этот вопрос требовал особого рассмотрения, поскольку использованные как на теллуре, так и на селене, J -ориентированные базисные наборы ($av3z$ -J для Te и aug -cc-pVTZ-J для Se), создавались нашим коллегой профессором С. П. А. Зауэром в рамках упрощенной процедуры, применяемой для более легких элементов, а именно для фосфора и кремния, где роль f -оболочки, являющейся первой поляризационной для элементов Se и Te, практически не исследовалась. Более того, эти базисы были созданы на основе анализа преимущественно геминальных и вицинальных КССВ.

В данной работе были разработаны новые эффективные J -ориентированные базисные наборы для атомов селена и теллура, $acvXz$ -J ($X = 2, 3, 4$). Для их создания применялась методика, подобная той, что использовалась при создании J -ориентированных базисных наборов aug -cc-pVTZ-J для более легких элементов. Основной принцип этой методики состоит в последовательном расширении угловых пространств стандартных, оптимизированных по энергии, базисных наборов путем добавления дополнительных функций до тех пор, пока не будет достигнута сходимость полной КССВ или некоторых ее доминирующих вкладов с заданной точностью. Экспоненциальные показатели добавляемых функций рассчитываются по формуле для элемента геометрической прогрессии. Такой подход расширения базисных функциональных множеств дает экспоненциальные последовательности с фиксированным отношением между показателями двух соседних экспонент.

Для создания базисных наборов $acvXz$ -J ($X = 2, 3, 4$) для атомов селена и теллура в качестве стартовых наборов были выбраны релятивистские базисные наборы Дайла, $dyall.acvXz$ ($X = 2, 3, 4$). Угловые пространства базисных наборов Дайла расширялись путем добавления по геометрической прогрессии дополнительных плотных и диффузных s -, p -, d -, и, главное, f - и g -функций. Насыщение угловых пространств проводилось последовательно, что подразумевало расширение каждого из функциональных пространств при условии, что остальные угловые пространства остаются неизменными. Расширение проводилось до достижения сходимости шести КССВ в четырех соединениях, а именно, ${}^1J(\text{Se}, \text{H})$, ${}^1J(\text{Se}, \text{C})$ в MeSeH , ${}^1J(\text{Se}, \text{P})$ в SePH_3 , ${}^1J(\text{Te}, \text{H})$, ${}^1J(\text{Te}, \text{C})$ в MeTeH и ${}^1J(\text{Te}, \text{P})$ в TePH_3 . Вычисления проводились на уровне метода SOPPA(CCSD). Расширение s -пространств базисных наборов Дайла заметно повлияло в той или иной степени на результирующие значения всех КССВ, особенно в случае $dyall.acv2z$, который оказался заметно ненасыщенным в s -оболочке. Расширение p - и d -угловых пространств дополнительными плотными функциями заметного эффекта на все рассмотренные КССВ не дало.

Наиболее интересный результат был получен при расширении f -пространств базисных наборов Дайла. Расширение было выполнено последовательным добавлением как плотных, так и диффузных f -функций. Изменения f -оболочек привели к значительным изменениям КССВ с участием селена в случае базиса уровня 2- ζ и к радикальным изменениям КССВ с участием теллура для базисных наборов всех трех уровней. В качестве примера на рис. 26 представлен график изменения ${}^1J(\text{Te}, \text{P})$ в молекуле TePH_3 при последовательном расширении угловых функциональных пространств базисных наборов $dyall.acvXz$ ($X = 2, 3, 4$). Результат последовательного добавления одной, двух, трех тяжелых f -функций и одной, двух диффузных f -функций показан в четвертом графическом блоке. Сокращение $(m + n)f(m, n)$ означает, что к f -пространству было добавлено m тяжелых и n диффузных функций, т.е., всего $m + n$ экспонент.

Расширение g -пространства трехкратно- и четырехкратно-расщепленных базисных наборов Дайла, не привели к хоть сколько-нибудь заметному эффекту, поэтому g -пространства всех наборов были оставлены без изменения. Расширение h -пространства базисного набора $dyall.acv4z$ также не привело ни к каким изменениям, и, более того, удаление единственной h -функции из четырехкратно-расщепленного базиса, также не повлияло ни на одну рассмотренных КССВ. Таким образом, исходные наборы были модифицированы по следующим схемам. Схема модификации базисов для селена: (а) $acv2z$ -J (uc): $dyall.acv2z + 3s_{\Pi} + 1f_{\Pi} + 1f_{\text{д}}$; (б) $acv3z$ -J (uc): $dyall.acv3z + 3s_{\Pi}$; (в) $acv4z$ -J (uc): $dyall.acv4z + 3s_{\Pi} - 1h$. Схема

модификации базисов для теллура: (а) $acv2z-J(uc)$: $dyall.acv2z + 2s_{II} + 2f_{II} + 1f_{I}$; (б) $acv3z-J(uc)$: $dyall.acv3z + 3s_{II} + 2f_{II}$; (в) $acv4z-J(uc)$: $dyall.acv4z + 1s_{II} + 2f_{II} - 1h$.

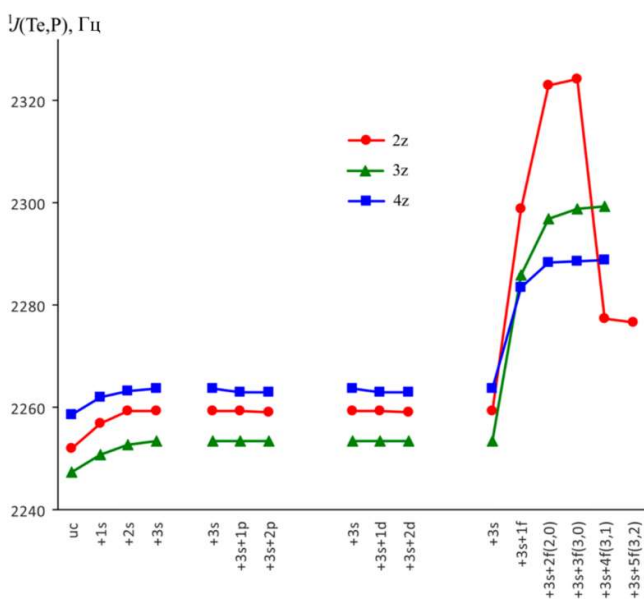


Рисунок 26. Сходимости $^1J(Te,P)$ (в Гц) в $TePH_3$ при последовательном расширении угловых функциональных пространств базисных наборов $dyall.acvXz$ ($X = 2, 3, 4$).

Размеры полученных базисных наборов $acvXz-J(uc)$ были сокращены с помощью применения общей схемы контракции. В качестве наиболее сбалансированных по точности и гибкости были выбраны контракционные схемы, которые обеспечили ошибку контракции в пределах 0.8 и 0.1% для КССВ с участием селена и теллура, соответственно. Они характеризовались глубиной сжатия $30 \pm 3\%$.

Оценка точности базисного набора $acv3z-J$ проводилось через сравнение рассчитанных значений КССВ как с экспериментом, так и с результатами, полученными с помощью уже существующих на тот момент J -ориентированных базисных наборов для селена и теллура, а именно, aug-cc-pVTZ-J и $av3z-J$, соответственно.

Таблица 16. Тестовые расчеты КССВ с участием ядер с селена и теллура (в Гц) в различных молекулах, проведенные с использованием нового базисного набора $acv3z-J$ в сравнении с экспериментом.

Молекула	КССВ	J_{CCSD}	$\Delta_{rel/LDA}$	$J_{CCSD} +$ поправки	$J_{эксп}$
H_2Se	$^1J(Se,H)$	97.1	-24.4	64.7	59.4
Me_2Se	$^1J(Se,C)$	-50.8	-7.9	-60.5	(-)60.4
	$^2J(Se,H)$	9.2	1.3	9.2	10.1
C_4H_4Se	$^1J(Se,C)$	-88.5	-18.8	-110.9	(-)113.5
	$^2J(Se,C)$	-1.6	-1.5	-3.5	(-)2.7
	$^2J(Se,H)$	45.4	6.7	51.1	47.6
$SePMe_3$	$^3J(Se,H)$	9.1	-0.4	9.1	9.4
	$^1J(Se,P)$	-716.0	-57.0	-756.4	(-)720.0
H_2Te	$^1J(Te,H)$	-223.7	131.2	-75.8	(-)59.0
Me_2Te	$^1J(Te,C)$	99.5	48.5	163.0	158.0
	$^2J(Te,H)$	-11.6	-5.0	-16.8	(-)21.0
C_4H_4Te	$^1J(Te,C)$	167.3	107.5	285.4	302.0
	$^2J(Te,C)$	-0.9	6.6	7.5	5.3
	$^2J(Te,H)$	-93.7	-18.0	-108.5	(-)101.7
	$^3J(Te,H)$	-25.0	1.4	-24.2	(-)20.2

Тестовые расчеты проводились на уровне CCSD с учетом поправок на колебательные степени свободы, эффекты растворителя и на релятивистские эффекты. Результаты представлены в таблице 16.

Как видно из этой таблицы, суммарные теоретические значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Данные, полученные с помощью других J -ориентированных базисных наборов, aug-cc-pVTZ-J и $av3z-J$, дают заметные отклонения от

экспериментальных значений для прямых КССВ. В этом смысле, эти отклонения, скорее всего, являются следствием того факта, что оба эти набора не были правильно насыщены в пространстве f -функций.

Согласно данным таблицы 16 именно расчет релятивистской поправки на уровне LDA обеспечивает минимальную ошибку для КССВ. Ранее (Рис. 19), выбор функционала B3LYP по результатам исследования прямых КССВ $J(\text{Se}, \text{C})$ был обусловлен заметным занижением нерелятивистской части КССВ при расчете базисным набором aug-cc-pVTZ-J. Таким образом, более точное значение средней релятивистской поправки для прямых КССВ $J(\text{Se}, \text{C})$ составляет 15%.

Таким образом, результатом данной работы явилось создание специализированных J-ориентированных базисных наборов asvXz-J ($X = 2, 3, 4$) для селена и теллура, которые были внесены в международную базу данных по обмену базисными наборами, Basis Set Exchange Library.

Прямые КССВ $^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}$ и $^{125}\text{Te}-^{31}\text{P}$ в фосфин селенидах и теллуридах

В продолжение разработки высокоточной методологии расчета КССВ, вовлекающих ядра селена и теллура, в данной работе была проведена работа по расчету КССВ $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ в фосфин селенидах и теллуридах R_3PX ($X = \text{Se}, \text{Te}$) с использованием разработанных базисных наборов asvXz-J. Константы $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ являются крайне сложными объектами для квантово-химического расчета ввиду значительной ресурсоемкости таких вычислений. Методология, предложенная в данном исследовании, подразумевает использование вычислительной схемы, учитывающей корреляционные эффекты на более высоком уровне теории по сравнению с методом SOPPA(CCSD) в совокупности с новыми разработанными базисными наборами типа asvXz-J при приемлемых вычислительных затратах.

Несмотря на то, что расчет релятивистской поправки по гибридной схеме типа $J_{\text{SOPPA}(\text{CCSD})} + \Delta_{\text{rel-DFT}}$ всегда будет оставаться фактором неопределенности, находящимся в прямой зависимости от используемого обменно-корреляционного функционала, точность расчета базовой нерелятивистской части может быть систематически улучшена без существенного увеличения компьютерных затрат. В данной работе это было достигнуто за счет использования композитного подхода, заключающегося в аппроксимации значений свойства высокого уровня через значения более низкого уровня теории и корреляционную поправку. Концепцию композитного метода можно выразить в следующем соотношении:

$$L_1/V_1 \approx L_2/V_1 + L_1/V_2 - L_2/V_2 \quad (1)$$

Здесь L_1 и L_2 - два уровня теории, где L_1 обеспечивает более точное описание электронной корреляции; V_1 и V_2 - два базисных набора, причем V_1 является большим из двух; а L/V представляет молекулярное свойство полученное сочетанием метода L и базисного набора V . Разница $L_1/V_2 - L_2/V_2$ в выражении (1) определяется как корреляционная поправка к методу L_2 , которая рассчитывается в рамках меньшего базисного набора V_2 , что можно кратко обозначить как Δ_{cor} .

В применении к расчету КССВ $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ и $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ в качестве методов L_1 и L_2 были выбраны, соответственно, метод CCSD и SOPPA(CC2). В качестве базисного набора V_1 использовалась схема ЛПБН, подразумевающая созданный нами базисный набор asv3z-J на атоме селена или теллура, aug-cc-pVTZ-J на атоме фосфора, aug-cc-pVTZ на атомах в α положении к фосфору, и cc-pVDZ на остальных атомах. В качестве базиса V_2 была выбрана схема, устанавливающая базисный набор asv2z-J на атоме селена или теллура, aug-cc-pVTZ-J на атоме фосфора, и cc-pVDZ на остальных атомах. Релятивистские поправки рассчитывались в рамках метода 4DFT(KT1). Для корректного сопоставления результатов с экспериментом также рассчитывались поправки на растворитель на уровне нерелятивистского метода DFT(KT1) в рамках модели IEF-PCM. Для тестирования расчетной схемы были выбраны 11 соединений: Me_3PSe (76), $(t\text{-Bu})_3\text{PSe}$ (85), $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSe}$ (86), $(\text{OMe})_3\text{PSe}$ (87), F_2HPSe (88), Me_2ClPSe (89), Me_2PhPSe (90), $\text{Me}_2\text{P}(\text{Se})\text{P}(\text{Se})\text{Me}_2$ (91), Et_3PTe (92), $(t\text{-Bu})_3\text{PTe}$ (93), $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PTe}$

(94). Результаты расчетов КССВ ${}^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ и ${}^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ в выбранной серии соединений представлены в таблице 17.

Из полученных данных следует, что корреляционные поправки в большинстве случаев меньше, чем поправки на растворитель. Это говорит о том, что дальнейшее увеличение уровня теории описания электронной корреляции вряд ли заметно улучшило бы качество расчета. Как видно из таблицы 17, релятивистские поправки (Δ_{rel}) к КССВ каждого из двух типов варьируются в широких диапазонах. По отношению к полным значениям релятивистские поправки обеспечивают вклад приблизительно в 6%-11% и 17-22% для КССВ ${}^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и ${}^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$, соответственно.

В случае КССВ ${}^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$, учет релятивистских поправок улучшает согласие рассчитанных значений с экспериментом. В случае КССВ ${}^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$, вопреки ожидаемому, учет релятивистских поправок ухудшает согласие с экспериментом.

Таблица 17. Значения ${}^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и ${}^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ (в Гц) в молекулах **76, 85-94**, рассчитанные в рамках комбинированной схемы с композитной нерелятивистской основой в сравнении с результатами чистой 4-компонентной схемы 4DFT(KT1) (с учетом поправок на растворитель), в сопоставлении с экспериментом.

№	J_{SOPPA} (CC2)	Δ_{cor}	Δ_{rel}	Δ_{sol}	$J_{\text{комб}}$	$J_{4\text{DFT}}$	$J_{\text{эксп}}$
76	-734.0	11.5	-57.8	37.1	-743.2	-719.3	(-)720.0
85	-708.9	11.4	-55.1	10.8	-741.7	-721.5	(-)712.0
86	-791.6	6.1	-85.8	54.4	-816.9	-806.7	(-)805.0
87	-897.5	15.3	-102.9	15.4	-969.7	-977.7	(-)955.6
88	-1008.5	20.6	-106.6	-	-1094.5	-1061.7	(-)1046.0
89	-862.7	15.7	-57.5	11.6	-892.9	-849.8	(-)838.4
90	-736.4	54.5	-60.3	37.8	-704.4	-724.0	(-)710.0
91	-746.1	18.8	-48.4	6.3	-769.4	-742.7	(-)724.2
92	1659.5	-27.2	340.2	-48.2	1924.3	1851.8	1743.0
93	1632.0	-20.9	308.6	-59.5	1860.2	1784.7	1600.0
94	1854.6	-11.0	498.0	-69.1	2272.5	2197.0	2095.0

При этом, значения, полученные в рамках чистой 4-компонентной схемы 4DFT(KT1) с учетом эффектов среды, демонстрируют меньшие средние отклонения относительно экспериментальных данных по сравнению с отклонениями результатов, полученных в рамках комбинированной схемы. Возможной причиной лучшей точности чистой 4DFT схемы по сравнению с гибридной схемой, может служить удачная компенсацией ошибок, а именно, ошибки описания эффектов электронной корреляции и релятивистских эффектов в рамках схемы 4DFT взаимно исключаются. Более того, тот факт, что добавление релятивистских поправок к теллур-фосфорным КССВ ухудшает согласие с экспериментом, свидетельствует в пользу последнего. Можно также здесь отметить заметную зависимость величины релятивистских эффектов от типа используемого функционала в рамках теории DFT (Рис. 19). Таким образом, вопрос корректного учета релятивистских эффектов при расчете КССВ с участием тяжелых атомов требует дальнейшего всестороннего изучения.

Схема 4DFT(KT1) была использована в данной работе для качественного исследования чувствительности релятивистских поправок к КССВ ${}^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и ${}^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ в широком ряде фосфин селенидов и теллуридов к электронной структуре «легких» заместителей на атоме фосфора. Всего было рассмотрено 28 соединений типа R_3PX ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$), где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}, \text{SiH}_3, \text{CF}_3, \text{Vi}, \text{HC}\equiv\text{CH}, \text{Ac}, \text{C}\equiv\text{N}, \text{NMe}_2, \text{NO}_2, \text{MeO}, \text{F}$.

Из полученных данных следует, что существует заметная зависимость величины релятивистских поправок от типа заместителя на фосфоре. Величины релятивистских поправок к КССВ $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ в рассмотренных молекулах ведут себя похожим образом в зависимости от заместителей при фосфоре. Это проиллюстрировано на рис. 27, на котором показан график корреляции между релятивистскими поправками к КССВ $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ в родственных фосфин селенидах и теллуридах, взятыми по абсолютной величине.

Таким образом, впервые были проведены высокоточные расчеты КССВ $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ в серии различных фосфин селенидов и теллуридов. По результатам проведенного систематического исследования возможности расчета КССВ $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$, можно заключить, что предложенная гибридная схема является достаточно сбалансированной по точности и вычислительным затратам. При этом была обнаружена заметная чувствительность релятивистских поправок к характеру заместителей при атоме фосфора.

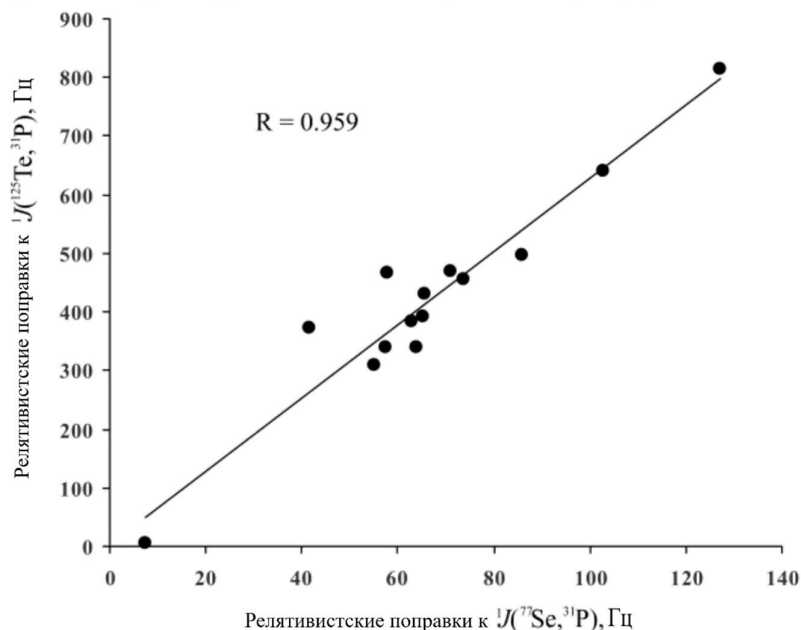


Рисунок 27. График корреляции между релятивистскими поправками к КССВ $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ и $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ в родственных фосфин селенидах и теллуридах, взятыми по абсолютной величине.

Выводы

1. Впервые на неэмпирическом коррелированном уровне теории проведено систематическое изучение стереохимического поведения геминальных и вицинальных КССВ $J(\text{Se}, \text{H})$. При этом установлено, что величина геминальных и вицинальных КССВ изменяется вплоть до 60 и 40 Гц, соответственно. Таким образом, эти КССВ демонстрируют ярко выраженное стереохимическое поведение, что может служить эффективным инструментом установления структуры селеноорганических соединений.

2. Согласно проведенному анализу орбитальных вкладов в геминальную КССВ $J(\text{Se}, \text{H})$, наблюдаемая стереоспецифичность этой константы объясняется, главным образом, пространственной ориентацией НЭП атома селена σ -типа. При этом стереоспецифичность вицинальной КССВ $J(\text{Se}, \text{H})$ объясняется наложением двух эффектов: ориентационного эффекта НЭП атома селена σ -типа и Карплюсовской зависимостью.

3. На основе разработанной методики, сочетающей в себе высокоточные квантово-химические расчеты геминальных и вицинальных КССВ $J(\text{Se}, \text{H})$ в рамках метода SOPPA и анализ протонно-связанных спектров ЯМР ^{77}Se , проведено изучение стереохимического

строения ряда 2-замещенных селенофенов, селеносодержащих гликозидов, фенилселанилалкенов, селеносодержащих четырех-, пяти- и шестичленных гетероциклов, Z-2-(винилсульфонил)этилселанил сульфидов, различных пирольных производных 1,3-диселенана и родственном им 1,2-диселенолане.

4. Проведено систематическое изучение методологии расчета прямых, геминальных и вицинальных КССВ $J(\text{Se},\text{C})$ с рассмотрением роли релятивистских эффектов в широком ряду селеноорганических соединений. Установлено, что релятивистские поправки к КССВ $J(\text{Se},\text{C})$ составляют в среднем около 15% от экспериментальных значений.

5. Показано, что геминальные и вицинальные КССВ $J(\text{Se},\text{C})$ проявляют ярко выраженную стереоспецифичность к пространственному положению НЭП σ -типа атома селена. При этом, геминальные и вицинальные КССВ $J(\text{Se},\text{C})$ изменяются в диапазонах шириной почти в 40 и 30 Гц, соответственно.

6. Впервые проведены высокоточные расчеты геминальных и вицинальных КССВ $J(\text{Te},\text{H})$ с учетом релятивистских, колебательных и сольватационных поправок. Обнаружена ярко выраженная стереоспецифичность геминальных и вицинальных КССВ $J(\text{Te},\text{H})$, которая была подробно изучена на примере дивинил теллурида. При этом показано, что значение геминальной КССВ $J(\text{Te},\text{H})$ изменяется почти на 100 Гц в зависимости от пространственного положения НЭП σ -типа атома теллура.

7. Впервые изучена возможность высокоточного расчета прямых КССВ $J(\text{Te},\text{C})$. При этом установлено, что расчет прямых КССВ $J(\text{Te},\text{C})$ в обязательном порядке требует учета релятивистских эффектов, которые составляют примерно половину результирующих значений.

8. Впервые проведены высокоточные расчеты прямых КССВ $J(\text{Se},\text{P})$ и $J(\text{Te},\text{P})$ в серии замещенных фосфин селенидов и теллуридов. По результатам проведенного исследования предложена и апробирована гибридная схема расчета прямых КССВ $J(\text{Se},\text{P})$ и $J(\text{Te},\text{P})$, сбалансированная по точности и вычислительным затратам. При этом обнаружена заметная чувствительность релятивистских поправок к КССВ к характеру заместителей при атоме фосфора.

9. Созданы новые эффективные специализированные J -ориентированные базисные наборы $asvXz-J$ ($X = 2, 3, 4$) для расчета КССВ с участием атомов селена и теллура. Данные базисные наборы были получены путем последовательного насыщения базисных оболочек вплоть до g -пространства. При этом показано, что насыщение именно f -пространства играет определяющую роль для точного расчета КССВ с участием селена и, особенно, теллура.

**Основные результаты диссертационной работы изложены
в следующих публикациях:**

Статьи

1. **Русаков, Ю. Ю.** Современные квантово-химические методы расчета констант спин-спинового взаимодействия: теоретические основы и структурные приложения в химии / **Ю. Ю. Русаков**, Л. Б. Кривдин // Успехи Химии. – 2013. – Т. 82. – № 2. – С. 99-130.
2. Krivdin, L. B. Structural and stereochemical applications of computational NMR using ^{29}Si - ^1H and ^{77}Se - ^1H indirect spin-spin coupling constants / L. B. Krivdin, **Yu. Yu. Rusakov** // eMagRes. – 2014. – Vol. 3. – № 1. – P. 87-109.
3. Rusakova, I. L. Quantum chemical calculations of ^{77}Se and ^{125}Te nuclear magnetic resonance spectral parameters and their structural applications / I. L. Rusakova, **Yu. Yu. Rusakov** // Magn. Reson. Chem. – 2021. – Vol. 59. – № 4. – P. 359-407.

4. Русакова, И. Л. Теоретические основы релятивистских методов расчета констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ядерного магнитного резонанса / И. Л. Русакова, **Ю. Ю. Русаков**, Л. Б. Кривдин // *Успехи Химии*. – 2016. – Т. 85. – № 4. – С. 356-426.
5. **Rusakov, Yu. Yu.** Divinyl selenide: conformational study and stereochemical behavior of its ^{77}Se - ^1H spin-spin coupling constants / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, N. V. Istomina, V. A. Potapov, S. V. Amosova // *Magn. Reson. Chem.* – 2008. – Vol. 46. – № 10. – P. 979-985.
6. **Русаков, Ю. Ю.** Теоретический конформационный анализ дивинилселенида / **Ю. Ю. Русаков**, Л. Б. Кривдин, Н. В. Истомина, В. А. Потапов, С. В. Амосова // *ЖОрХ* – 2008. – Т. 44. – № 10. – С. 1442-1445.
7. **Rusakov, Yu. Yu.** Stereochemical behavior of $^2J(\text{Se},\text{H})$ and $^3J(\text{Se},\text{H})$ spin-spin coupling constants across sp^3 carbons: a theoretical scrutiny / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin // *Magn. Reson. Chem.* – 2012. – Vol. 50. – № 8. – P. 557-562.
8. **Rusakov, Yu. Yu.** Conformational analysis of 2-formylselenophene by means of ^{13}C - ^1H , ^{13}C - ^{13}C , and ^{77}Se - ^1H spin-spin coupling constants / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, N. V. Istomina, E. P. Levanova, G. G. Levkovskaya // *Aust. J. Chem.* – 2009. – Vol. 62. – № 7. – P. 734-738.
9. **Rusakov, Yu. Yu.** Structural trends of ^{77}Se - ^1H spin-spin coupling constants and conformational behavior of 2-substituted selenophenes / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, S. P. A. Sauer, E. P. Levanova, G. G. Levkovskaya // *Magn. Reson. Chem.* – 2010. – Vol. 48. – № 1. – P. 44-52.
10. Kövér, K. E. Experimental and computational studies of $^nJ(^{77}\text{Se}, ^1\text{H})$ selenium-proton couplings in selenoglycosides / K. E. Kövér, A. A. Kumar, **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, T.-Z. Illyés, L. Szilágyi // *Magn. Reson. Chem.* – 2011. – Vol. 49. – № 4. – P. 190-194.
11. **Rusakov, Yu. Yu.** Resonance assignments of diastereotopic CH_2 protons in the anomeric side chain of selenoglycosides by means of $^2J(\text{Se},\text{H})$ spin-spin coupling constants / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, A. A. Kumar, L. Szilágyi, K. E. Kövér // *Magn. Reson. Chem.* – 2012. – Vol. 50. – № 7. – P. 488-495.
12. **Rusakov, Yu. Yu.** Stereochemical study of the sterically crowded phenylselanylalkenes by means of ^{77}Se - ^1H spin-spin coupling constants / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, N. V. Orlov, V. P. Ananikov // *Magn. Reson. Chem.* – 2011. – Vol. 49. – № 9. – P. 570-574.
13. **Rusakov, Yu. Yu.** Conformational analysis and diastereotopic assignments in the series of selenium-containing heterocycles by means of ^{77}Se - ^1H spin-spin coupling constants: a combined theoretical and experimental study / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, V. A. Potapov, M. V. Penzik, S. V. Amosova // *Magn. Reson. Chem.* – 2011. – Vol. 49. – № 7. – P. 389-398.
14. **Rusakov, Yu. Yu.** Open-chain unsaturated selanyl sulfides: stereochemical structure and stereochemical behavior of their ^{77}Se - ^1H spin-spin coupling constants / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, M. V. Penzik, V. A. Potapov, S. V. Amosova // *Magn. Reson. Chem.* – 2012. – Vol. 50. – № 10. – P. 653-658.
15. **Rusakov, Yu. Yu.** Stereochemical behavior of ^{77}Se - ^1H spin-spin coupling constants in

- pyrazolyl-1,3-diselenanes and 1,2-diselenolane / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, L. K. Papernaya, A. A. Shatrova // Magn. Reson. Chem. – 2012. – Vol. 50. – № 2. – P. 169-173.
16. **Rusakov, Yu. Yu.** Full four-component relativistic calculations of the one-bond ^{77}Se - ^{13}C spin-spin coupling constants in the series of selenium heterocycles and their parent open-chain selenides / **Yu. Yu. Rusakov**, I. L. Rusakova, L. B. Krivdin // Magn. Reson. Chem. – 2014. – Vol. 52. – № 5. – P. 214-221.
 17. **Rusakov, Yu. Yu.** Stereochemical behavior of geminal and vicinal ^{77}Se - ^{13}C spin-spin coupling constants studied at the SOPPA(CC2) level taking into account relativistic corrections / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin // Magn. Reson. Chem. – 2015. – Vol. 53. – № 2. – P. 93-98.
 18. **Rusakov, Yu. Yu.** First example of a high-level correlated calculation of the indirect spin-spin coupling constants involving tellurium: tellurophene and divinyl telluride / **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin, F. F. Østerstrøm, S. P. A. Sauer, V. A. Potapov, S. V. Amosova // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15. – № 31. – P. 13101-13107.
 19. **Rusakov, Yu. Yu.** Hierarchical basis sets for the calculation of nuclear magnetic resonance spin-spin coupling constants involving either selenium or tellurium nuclei / **Yu. Yu. Rusakov**, I. L. Rusakova // J. Phys. Chem. A. – 2019. – Vol. 123. – № 30. – P. 6564-6571.
 20. Rusakova, I. L. First example of the correlated calculation of the one-bond tellurium-carbon spin-spin coupling constants: relativistic effects, vibrational corrections, and solvent effects / I. L. Rusakova, **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin // J. Comput. Chem. – 2016. – Vol. 37. – № 15. – P. 1367-1372.
 21. Rusakova, I. L. Relativistic effects in the one-bond spin-spin coupling constants involving selenium / I. L. Rusakova, **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin // Magn. Reson. Chem. – 2014. – Vol. 52. – № 9. – P. 500-510.
 22. Rusakova, I. L. Correlated *ab initio* calculations of one-bond ^{31}P - ^{77}Se and ^{31}P - ^{125}Te spin-spin coupling constants in a series of P=Se and P=Te systems accounting for relativistic effects (part 2) / I. L. Rusakova, **Yu. Yu. Rusakov** // Magn. Reson. Chem. – 2020. – Vol. 58. – № 10. – P. 929-940.

Тезисы докладов

1. **Русаков, Ю.Ю.** Конформационный анализ ненасыщенных селенидов современными методами квантовой химии / **Ю.Ю. Русаков**, Л.Б. Кривдин, В.А. Потапов, С.В. Амосова // Сб. тез. Межд. конф. по орг. химии "Химия соединений с кратными углерод-углеродными связями". – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 105.
2. Чернышев, К.А. Квантовохимическое изучение стереохимического поведения констант спин-спинового взаимодействия ^{77}Se - ^1H в ненасыщенных селенидах / К.А. Чернышев, **Ю.Ю. Русаков**, С.В. Федоров, Н.В. Истомина, Л.Б. Кривдин, В.А. Потапов, С.В. Амосова // Сб. тез. XI Молод. конф. по орг. химии, посв. 110-летию со дня рожд. И.Я. Постовского. – Екатеринбург. – 2008. – С. 38.
3. Fedorov, S.V. Stereochemical dependences of ^{31}P - ^1H and ^{77}Se - ^1H spin-spin coupling constants: experimental evidence and *ab initio* calculations // S.V. Fedorov, **Yu.Yu. Rusakov**, N.V.

- Istomina, L.B. Krivdin // Abstracts of 50-th Experimental NMR Conference. – Asilomar CA (USA). – 2009. – P. 81.
4. Kover, K.E. $nJ(\text{Se},\text{H})$ -based conformational analysis of selenosugars: NMR and theoretical study / K.E. Kover, A.A. Kumar, **Yu.Yu. Rusakov**, L.B. Krivdin, T.-Z. Illyes, L. Szilagyi // Abstracts of Joint EUROMAR 2010 and 17-th ISMAR Conference. – Florence (Italy). – 2010. – P. 381.
 5. Krivdin, L.B. Stereochemical behavior of $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ spin-spin coupling constants in pyrazolyl-1,3-diselenanes and 1,2-diselenolane / L.B. Krivdin, **Yu.Yu. Rusakov**, L.K. Papernaya, A.A. Shatrova // Abstracts of the 53-rd Experimental NMR Conference. – Miami FL (USA). – 2012. – P. 79.
 6. Krivdin, L.B. Stereospecificity of $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ spin-spin coupling: theory and applications / L.B. Krivdin, **Yu.Yu. Rusakov** // Abstracts of the 54-rd Experimental NMR Conference. – Asilomar CA (USA). – 2013. – P. 59.
 7. Krivdin, L.B. Relativistic calculations of $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ spin-spin coupling constants / L.B. Krivdin, **Yu.Yu. Rusakov**, I.L. Rusakova // Abstracts of the 55-th Experimental NMR Conference. – Boston MA (USA). – 2014. – P. 113.
 8. Krivdin, L.B. Relativistic Effects in Spin-Spin Coupling Constants Involving Selenium / L.B. Krivdin, I.L. Rusakova, **Yu.Yu. Rusakov** // Abstracts of the 56-th Experimental NMR Conference. – Asilomar CA (USA). – 2015. – P. 71.
 9. Rusakova, I. L. RPA and DFT study of spin-orbit and scalar relativistic effects in the one-bond spin-spin coupling constants involving selenium / I. L. Rusakova, **Yu. Yu. Rusakov**, L. B. Krivdin // VI Всероссийская конференция «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях»: Сборник тезисов. – Казань. – 2015. – С. 165.
 10. Русакова, И. Л. Релятивистские расчеты констант спин-спинового взаимодействия $^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}$ / И.Л. Русакова, **Ю.Ю. Русаков**, Л.Б. Кривдин // Межд. симп. "Магнитный резонанс: от фундаментальных исследований к практическому приложению": Сборник тезисов. – Казань. – 2016. – С. 167.
 11. **Русаков, Ю.Ю.** Исследование спин-орбитальных и скалярных релятивистских эффектов в константах спин-спинового взаимодействия с участием селена / **Ю.Ю. Русаков**, И.Л. Русакова // V научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского: Тезисы докладов школы-конференции молодых ученых с международным участием. – Иркутск, Россия. – 2017. – С. 95.