

УДК 547.854.4:547.854.83:543.422.25:547.67

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КОНСТАНТЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
ЭКРАНИРОВАНИЯ В АССОЦИАТАХ ПИРИМИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ**© 2007 А.А. Нафикова¹, Р.М. Аминова^{1*}, А.В. Аганов¹, В.С. Резник²¹Казанский государственный университет²Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова, КазНЦ РАН, Казань

Статья поступила 9 января 2007 г.

Рассмотрено влияние слабых нековалентных взаимодействий на константы ядерного магнитного экранирования (ЯМЭ) ($\sigma^1\text{H}$), ($\sigma^{13}\text{C}$) и зарядовое распределение (q_i) на атомах в модельных ван-дер-ваальсовых ассоциатах незамещенных и замещенных пиримидинов и замещенного урацила. Константы ЯМЭ были рассчитаны методом UB3LYP/6-31G(d,p) с GIAO функциями. Построены корреляционные зависимости констант ЯМЭ $\sigma^1\text{H}$ и $\sigma^{13}\text{C}$ от величины заряда q на атомах и показано, что они могут быть представлены в виде полиномов, включающих члены линейные и квадратичные относительно заряда. Полученные таким образом соотношения аналогичны по форме и близки по значениям коэффициентов известным функциям Бакингема и Аугспургера, описывающим влияние электрического поля на константы ядерного магнитного экранирования. Установлено, что значения коэффициентов в этих полиномах имеют определенный физический смысл, характеризующий магнитное экранирование ядра и тензор "поляризуемости экранирования" в невозмущенной молекуле и ассоциате соответственно. Показано, что константы ЯМЭ, зарядовое распределение в ассоциатах пиримидиновых оснований и, соответственно, отражающие их величины коэффициентов в полиномах зависят от формы, размера, состава ассоциата и могут значительно изменяться в зависимости от расположения пиримидинового основания в ассоциате.

Ключевые слова: ядерное магнитное экранирование, ван-дер-ваальсовы ассоциаты, пиримидиновые основания, квантовохимические расчеты, поляризуемость экранирования, стэкинг-взаимодействия, электрические поля, зарядовое распределение.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведутся интенсивные исследования структуры и свойств высокоорганизованных природных, биологических и синтетических супрамолекулярных систем, таких как спирали [1, 3], розетки [4], стержни [5], кластеры [5–8], слои или ленты [9, 10], нанотрубки [11, 12], в том числе хиральные нанотрубки [3, 13], нанодиски [14]. Изучение подобных супрамолекулярных структур представляет большой интерес в связи с тем, что они обнаруживают весьма уникальные физико-химические свойства, зачастую несвойственные их отдельным молекулярным блокам. К таким свойствам, например, относятся процессы переноса заряда в стэкинг-структурах из ароматических молекул, в том числе из пиримидиновых оснований, существенные изменения таутомерных форм пиримидиновых оснований при наличии нескольких стэкинг-взаимодействий в спиральных нуклеиновых кислотах, эффекты интеркаляции лекарств и их влияние на свойства биомолекул.

* E-mail: raminova@rambler.ru

Отметим, что в основе современного дизайна супрамолекулярных ансамблей и наноструктур, имеющих заданные специфические физико-химические свойства, лежит механизм формирования молекулярных кластеров, важную роль в котором играют кооперативные эффекты всех нековалентных взаимодействий, при этом слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия являются, несомненно, существенными. Изучение характера влияния нековалентных взаимодействий [15—24] на пространственную структуру, физиологические свойства и физико-химические параметры супрамолекул представляет несомненный интерес в свете выявления и исследования возможных причин и механизмов возникновения уникальных свойств супрамолекулярных систем [25—58], благодаря которым такие макромолекулярные комплексы могут лечь в основу элементной базы для новых технологических решений, например, в микроэлектронике.

В настоящее время для изучения строения супрамолекулярных систем активно развиваются новые перспективные методики спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В связи с этим актуальны исследования параметров спектров ЯМР в нековалентно связанных структурах, имеющих линейное или стопочное (стэкинг)-строение, стабилизированных нетрадиционными водородными связями типа $C-H \cdots Y$ и $C-H \cdots \pi$, а также слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (обусловленными ориентационными, индукционными и дисперсионными силами).

В данной работе нами уделено особое внимание изучению параметров спектров ЯМР в стэкинг-ассоциатах, как наименее изученных, но наиболее значимых, поскольку именно для таких ассоциатов можно ожидать, что влияние нековалентных взаимодействий на формирование физико-химических свойств супрамолекулярных систем будет наиболее ощутимым. В таких системах большее число атомов могут быть сгруппированы на расстояниях порядка сумм ван-дер-ваальсовых радиусов ($3,5+4,5 \text{ \AA}$), в результате чего нековалентные взаимодействия могут оказывать существенное влияние на перераспределение зарядовой плотности в стэкинг-ассоциатах по сравнению с мономерами [21]. Зарядовое перераспределение за счет кооперативного эффекта слабых взаимодействий, в свою очередь, может привести к значительным вариациям констант ЯМЭ, превосходящим по величине те изменения констант ЯМЭ, которые обусловлены пространственными вкладами, аналогичными эффектам электрического поля и анизотропии магнитной восприимчивости отдельных фрагментов, известным для молекул средних размеров в газовой фазе.

Исследования, посвященные изучению влияния нековалентных взаимодействий на параметры спектров ЯМР, немногочисленны. Следует отметить пионерские работы Бакингема, в которых обсуждается роль межмолекулярных взаимодействий для объяснения эффектов растворителей на константы ЯМЭ [59, 60]. Известны работы Гесснер-Претра [62—67], посвященные неэмпирическим расчетам методом Хартри—Фока констант ЯМЭ в стэкинг-димерах пуринов и пиримидинов — аналогов нуклеиновых оснований. Чернек [68, 69] в рамках квантовохимических методов различного уровня точности (HF, MP2, DFT) изучил влияние стэкинг-взаимодействий на компоненты тензора ЯМЭ ядер ^{15}N , ^1H и ^{13}C для простых ароматических и неароматических молекул (димеров молекул бензола, формамида). В работе [68] отмечено, что хотя энергетика стэкинг-взаимодействий существенно изменяется в зависимости от приближений, используемых для учета электронной корреляции, тем не менее методы расчета химических сдвигов, основанные на DFT (метод SOS-DFPT-IGLO), могут быть успешно использованы при моделировании специфических структурных эффектов на константы ЯМЭ в супрамолекулярных системах.

Основополагающая идея зависимости констант ЯМЭ от влияния электрических полей (зарядов) с учетом специфики именно нековалентных взаимодействий в супрамолекулярных соединениях была развита в работах Аугспургера [70—72] и Рэйнса [73—77]. В частности, было показано [70], что слабые нековалентные взаимодействия, обусловленные складчатостью в протеинах и в нуклеиновых кислотах, представляют главный фактор, влияющий на вариацию большинства ЯМР параметров в таких системах. В основе работ [70—77] лежат результаты квантовохимических *ab initio* расчетов влияния электрических полей на константы ЯМЭ. В работах [70—72] была развита теория DHF ("Derivative Hartree—Fock theory"), в рамках которой

рассчитывались производные первого, второго и более высоких порядков от компонент тензора ядерного магнитного экранирования $\sigma_{\alpha\beta}$ по отношению к внешнему электрическому полю. В [71] внешний электрический потенциал V был представлен в виде разложения в ряд Тейлора относительно некоторого начала координат

$$V = V_0 + xV_x + yV_y + zV_z + \frac{1}{2}x^2V_{xx} + \dots, \quad (1)$$

где V_x — первая производная от электрического потенциала по отношению к координате x в некоторой точке; V_{xx} — вторая производная по отношению к x в той же точке и т.д. Тензор экранирования в присутствии электрического потенциала V был представлен в виде $\sigma = \sigma_0 + AV$. В итоге $\sigma_{\alpha\beta}$ раскладывается на сумму вкладов, характеризующих зависимость магнитного экранирования от эффектов электрического поля. Для характеристики изменения компоненты тензора экранирования в первом порядке от электрического потенциала $A_{\alpha\beta,\gamma} = \frac{\partial\sigma_{\alpha\beta}}{\partial V_\gamma}$

был введен термин "поляризуемость экранирования", подобный электрической поляризуемости. Для определенной симметрии [73—77] вклад "А" и вклад "В", характеризующий зависимость тензора экранирования во втором порядке относительно электрического потенциала, подобны соответствующим членам в уравнении Бакингема [59], которое описывает изменение тензора магнитного экранирования $\Delta\sigma$ связи С—Н под влиянием электрического поля

$$\Delta\sigma = -AE_z - BE_z^2. \quad (2)$$

Здесь E_z — компонента напряженности электрического поля, создаваемого полярной группой или реакционным полем среды, на направление связи С—Н.

Зависимость констант ЯМЭ от изменения зарядового распределения под влиянием внутримолекулярных электрических полей была предметом изучения в целом ряде работ, посвященных анализу параметров ЯМР в молекулах малых размеров [78—90], для которых показана справедливость формулы (2). Вместе с тем, учитывая результаты теоретических исследований параметров спектров ЯМР в протеинах и нуклеиновых кислотах [70—72], а также результаты работ [73—77] можно утверждать, что для корректного описания вариаций констант ЯМЭ в супрамолекулярных системах необходимо рассмотрение обобщенной системы электронов, включающей электроны всех фрагментов супрамолекулы, поскольку только тогда будут учтены те изменения в электронном строении отдельных фрагментов, которые обусловлены влиянием различных типов нековалентных взаимодействий в супрамолекуле. Для таких исследований полезным является применение квантовохимических методов расчета констант ЯМЭ для модельных супрамолекулярных структур и их ассоциатов в приближении "супермолекулы" [20].

Данная работа посвящена выявлению некоторых аспектов влияния нековалентных взаимодействий на константы ЯМЭ ядер ^1H , ^{13}C в ассоциатах пиримидиновых оснований, макромoleкулярные производные которых представляют собой перспективный новый класс физиологически активных соединений [91]. Можно ожидать, что способность пиримидиновых оснований к таутомерным превращениям, а также к образованию водородосвязанных и стэкинг-ассоциатов предопределяют склонность их макромoleкулярных производных к значительным межмолекулярным взаимодействиям и, соответственно, к формированию хорошо упорядоченных супрамолекулярных структур.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В качестве первого этапа изучения влияния нековалентных взаимодействий на константы ЯМЭ в больших супрамолекулярных системах представляло интерес исследование зависимости связи параметров ЯМР с электронным распределением в наиболее типичных нековалентно связанных структурных фрагментах разной формы, на примере которых можно было бы проследить за тенденциями изменения констант ЯМЭ и величин зарядов на атомах в зависимости

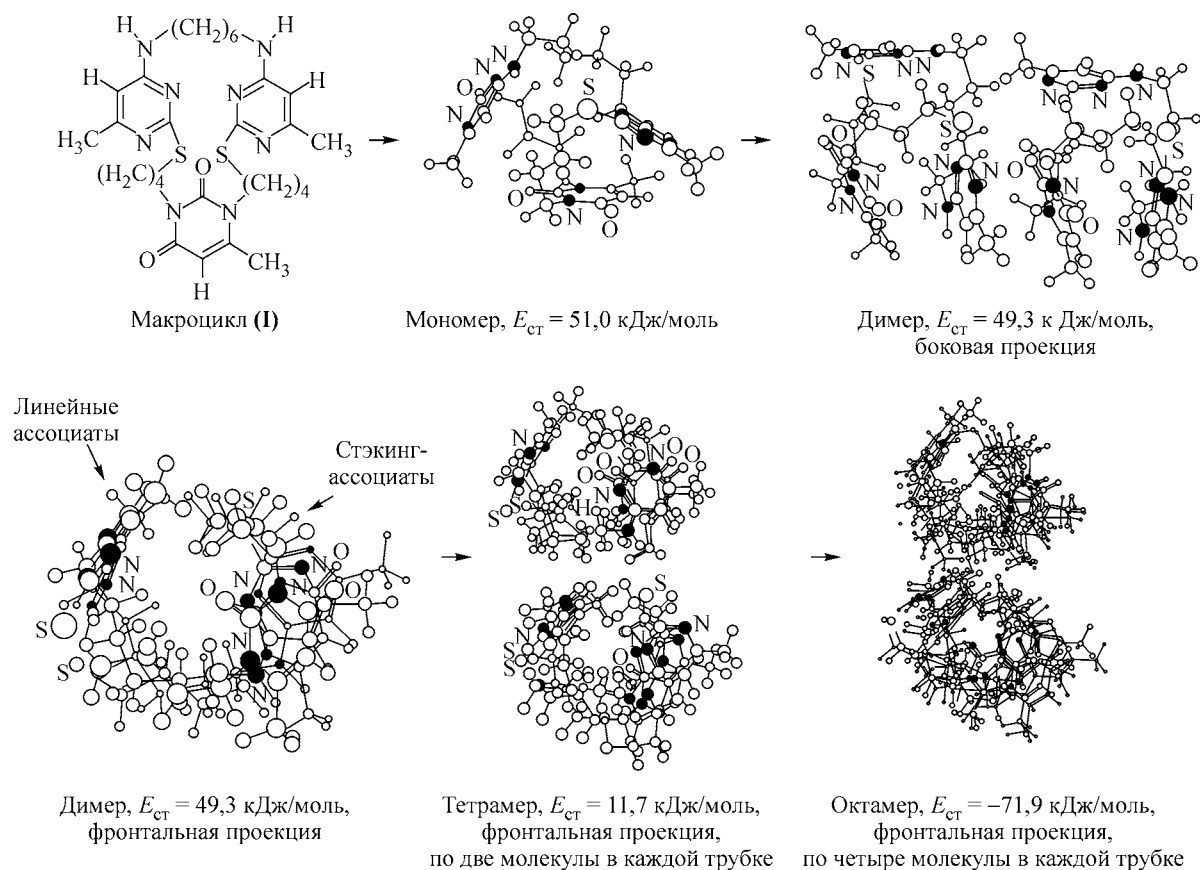


Рис. 1. Пространственные структуры мономерной формы (капсула) макроциклического соединения I и его ассоциатов — димера, тетрамера и октамера, рассчитанные методом молекулярной механики. $E_{\text{ст}}$ — энергия стерического напряжения молекулы

от типа доминирующего нековалентного взаимодействия. Поэтому первоначальной задачей нашего исследования было построение супрамолекулярной структуры, которая имела бы в своем составе ван-дер-ваальсовы модельные ассоциаты с линейной *T*-формой и стэкинг-расположением пиримидиновых оснований, характерных, в частности, для нуклеиновых кислот. Такие супрамолекулярные структуры (рис. 1) были рассчитаны нами с использованием метода молекулярной механики с параметризацией ММ2 на базе макроциклического производного пиримидиновых оснований I [91], показанного на рис. 1.

Для макроциклического соединения I было установлено, что в одной из наиболее энергетически выгодных конформаций два тиопиримидиновых и один урацильный циклы образуют кластер со строением капсулы (структура мономера на рис. 1). На основе мономера со строением капсулы нами были рассчитаны пространственные структуры димера, тетрамера и октамера, представленные на рис. 1, в которых можно видеть фрагменты, имеющие строение плоских, стэкинг- и *T*-форм структур пиримидиновых оснований. Оказалось, что указанное соединение в конформации со строением капсулы способно образовывать межмолекулярный ассоциат больших размеров (рис. 2), представляющий хорошо организованную молекулярную систему, в которой можно различить структуры типа стержней во фронтальной проекции (см. рис. 2, *a*) и слои — в боковой проекции (см. рис. 2, *b*). Подобные слои пиримидиновых оснований, показанные в ассоциате на рис. 2, найдены были ранее для тиопиримидинов и тиопуринов в кристаллической фазе [92]. Следует подчеркнуть, что за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий пиримидиновых и урацильных циклов общая стерическая энергия $E_{\text{ст}}$ последовательно уменьшается при увеличении размера ассоциата от 51,0 для мономера до $-877,8$ кДж/моль в большом ассоциате (см. рис. 2, *b*), что указывает на предпочтительность образования кластеров больших размеров.

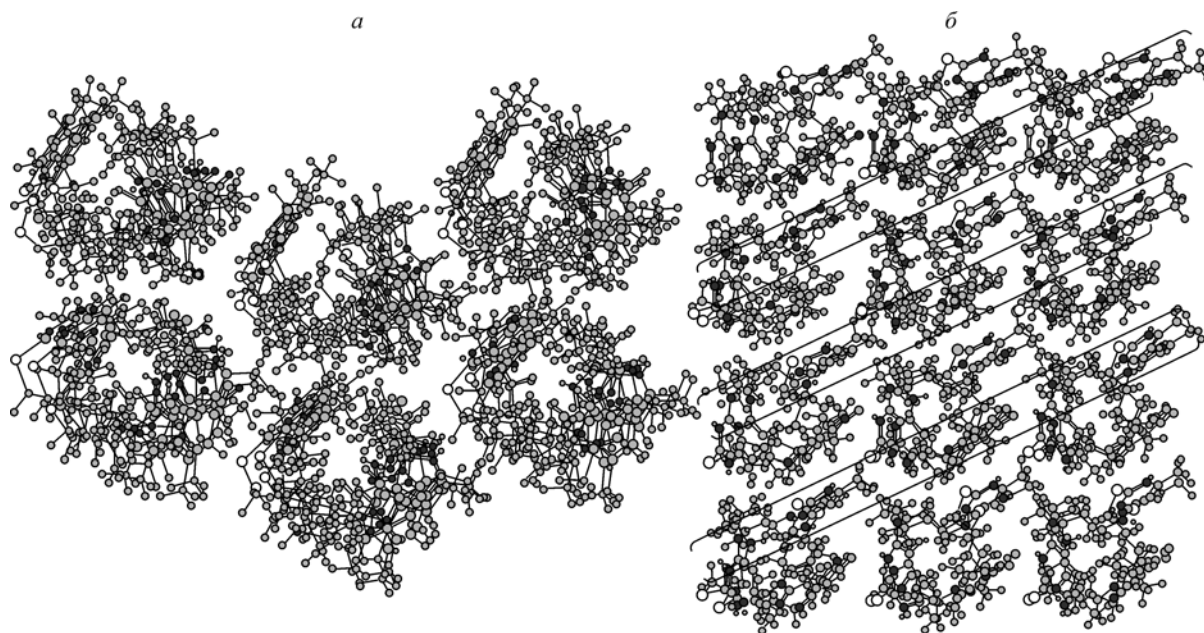


Рис. 2. Пространственная структура ван-дер-ваальсового ассоциата, построенного из 24 молекул макроциклического соединения **I** в конформации типа капсула. Энергия стерических напряжений $E_{ст}$ для данного ассоциата равна $-877,8$ кДж/моль: *a* — фронтальная проекция данного ассоциата, *б* — боковая проекция ассоциата

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ

Изучение влияния нековалентных взаимодействий на константы ЯМЭ и величины полных зарядов на атомах в рядах различных ассоциатов является наиболее актуальной проблемой в свете осмысления нетривиального характера изменений этих параметров в супрамолекулярных системах.

Эффекты слабых нековалентных взаимодействий на константы ЯМЭ были рассмотрены нами на основе анализа констант ЯМЭ протонов ($\sigma^1\text{H}$), углерода ($\sigma^{13}\text{C}$) и величин общих зарядов на атомах (q_i), рассчитанных для модельных структур. Расчеты констант ЯМЭ были проведены с учетом электронной корреляции в рамках метода DFT [93, 94] на основе трехпараметрового гибридного метода Беке [95] с использованием корреляционного функционала Ли, Янга, Парра UB3LYP [96], включающего локальные и нелокальные члены. Расчеты констант ЯМЭ проводили в рамках теории, учитывающей возмущение молекулярной системы магнитным полем [97] с использованием калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) и базиса 6-31G(*d,p*) по программе Gaussian-98 [98]. Зарядовое распределение рассчитывали в приближении Малликена.

Расчеты констант ЯМЭ протонов $\sigma^1\text{H}$, ядер углерода $\sigma^{13}\text{C}$ и значений зарядового распределения на атомах q_i для ассоциатов больших размеров, представленных на рис. 1 и 2, в настоящее время трудновыполнимы. Поэтому нами были рассчитаны константы ЯМЭ ядер ^1H и ^{13}C для ряда кластеров пиримидиновых оснований, являющихся фрагментами больших ассоциатов молекулы **I**: мономеров замещенных производных пиримидина (1) и урацила (2) и кластеров оснований в форме капсулы (3), димера (4), тримера (5), тетрамера (6) и гексамера (7), строение которых показано на рис. 3.

Нами были построены зависимости констант ЯМЭ от значений полных зарядов на атомах, полученные для кластеров (3)—(7) (см. рис. 3), которые, как будет показано ниже, оказались весьма нетривиальными.

В связи с этим для осмысления и анализа необычных тенденций изменения констант ЯМЭ в зависимости от величин зарядов на атомах, которые имеют место для кластеров оснований

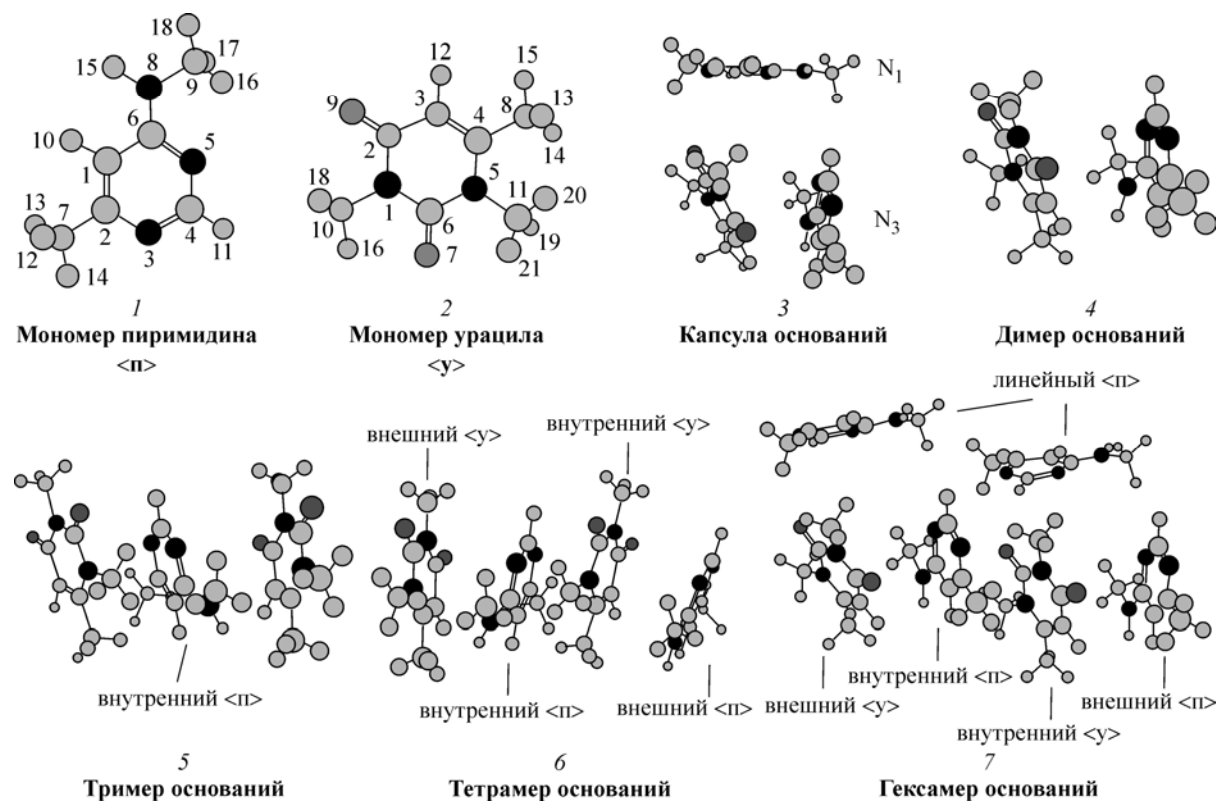


Рис. 3. Модельные ассоциаты замещенных пиримидинов и урацилов, которые являются фрагментами димерного ассоциата макроциклического соединения **I**, представленного на рис. 1. Дополнительные обозначения " N_1 " или " N_3 " определяют расположение рассматриваемого пиримидинового фрагмента в заместителе у атомов N_1 или N_3 урацильного цикла в макроциклическом соединении **I**

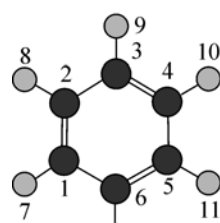
(3)—(7), нами были проведены вычисления констант ЯМЭ и зарядов на атомах, начиная с рассмотрения более простых модельных ван-дер-ваальсовых структур (различной формы ассоциатов бензола, ассоциатов незамещенных пиримидинов), в дальнейшем проводя вычисления более сложных ассоциатов — замещенных производных пиримидинов и урацилов с линейным, стэкинг- и *T*-формы строением. Структуры рассмотренных модельных ассоциатов показаны на рис. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

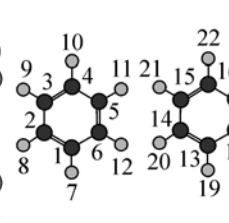
Нами были рассчитаны константы ЯМЭ и величины полных зарядов на атомах в мономере пиримидинового основания, который можно рассматривать как "родоначальную (тестовую) молекулу", и затем проанализированы изменения этих параметров для атомов той же тестовой молекулы, включенной в состав различных ассоциатов. Наблюдаемые при этом вариации констант ЯМЭ и величин полных зарядов для тестовой молекулы, на наш взгляд, отражают кооперативный эффект всех взаимодействий, специфических для данного ассоциата. Были построены зависимости констант ЯМЭ от значений полных зарядов на атомах в рядах рассмотренных ассоциатов, которые были аппроксимированы полиномами, включающими линейные и квадратичные относительно заряда вклады в константу экранирования. Полученные корреляции и соответствующие им полиномы показаны на рис. 5—13.

Как можно видеть, найденные нами соотношения аналогичны по форме и близки по значениям коэффициентов уравнениям, описывающим эффекты электрического поля на константы ЯМЭ в работах Бакингема [59, 60], Аугспургера [71, 72] и Рейнса [73—77]. Все изменения в зарядовом распределении, которые имеют место в ассоциатах по сравнению с мономерами, находят отражение в величинах коэффициентов найденных уравнений, что дает возможность

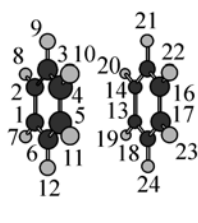
Ассоциаты бензола



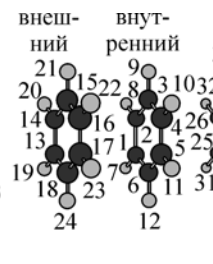
8 мономер



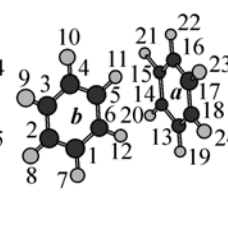
9 линейный димер



10 стэк (2) димер

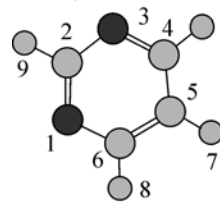


11 стэк (3) тример

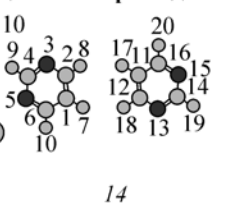


12 T-формы димер

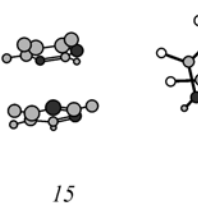
Ассоциаты незамещенных пиримидинов



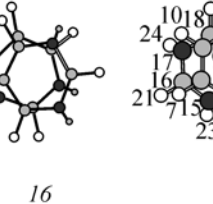
13 мономер



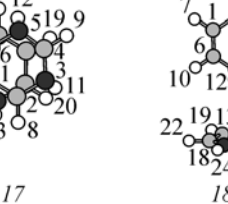
14 линейный димер



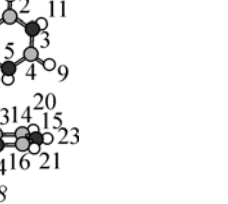
15



16 стэк (2) димеры



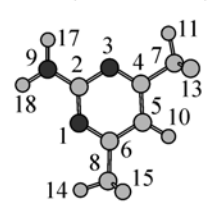
17



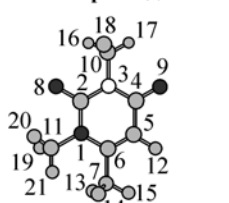
18

T-формы димер

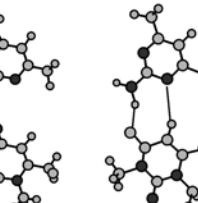
Ассоциаты замещенных пиримидинов



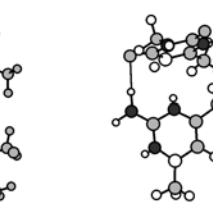
19 мономеры



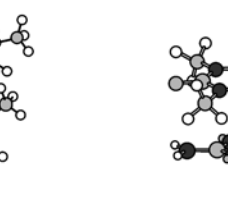
20



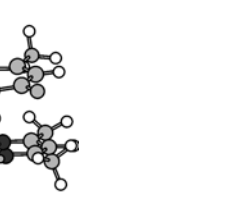
21 линейные димеры



22



23 T-формы димер



24 стэк (2) димер

Рис. 4. Модельные ассоциаты из молекул бензола 8—12, незамещенного пиримидина 13—18 и замещенных производных пиримидина и урацила 19—24 с различной взаимной ориентацией циклов. Номера атомов, используемых в расчете, указаны на рисунках молекул в мономерной форме

рассматривать коэффициенты уравнений как характеристики ассоциатов определенного строения. В полученных полиномах значения коэффициентов имеют следующий физический смысл: свободный член по порядку величины соответствует константе экранирования рассматриваемого ядра в такой же или в родственной молекуле в отсутствие межмолекулярных взаимодействий в ассоциате. Величина коэффициента в линейном члене характеризует "поляризуемость экранирования" соответствующей связи (включающей экранируемое ядро) за счет перераспределения заряда в ассоциате по сравнению с мономером. Результаты нашей работы, в целом, не противоречат полученным ранее данным [79—90] относительно зависимости констант ЯМЭ ядер ^1H и ^{13}C от величин зарядов на атомах в ароматических и гетероароматических соединениях, но при этом примечательно, что они содержат дополнительную информацию относительно изменений констант ЯМЭ, которые обусловлены особенностями нековалентных взаимодействий в супрамолекулярных системах.

Ассоциаты бензола и незамещенного пиримидина. На рис. 4 показаны рассмотренные нами модельные ассоциаты молекул бензола (модели 8—12), незамещенного пиримидина (модели 13—18) и замещенных производных пиримидина и урацила (модели 19—24) с различной взаимной ориентацией циклов. Тенденции изменения констант ЯМЭ от величин зарядов на атомах, полученные для модельных структур (8—24), показаны на рис. 5—11. Поскольку ван-дер-ваальсовы взаимодействия являются преобладающими в ассоциатах ароматических и гетероароматических молекул, мы проанализировали, в первую очередь, ассоциаты молекул бензола, для которых эффекты ван-дер-ваальсовых взаимодействий на зарядовое распределение и соответствующие вариации констант ЯМЭ не завуалированы другими типами нековалентных

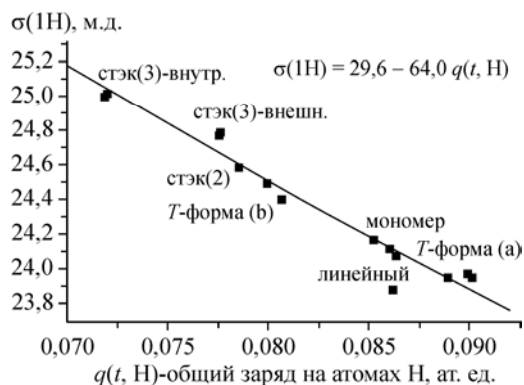


Рис. 5. Зависимость константы протонного экранирования $\sigma(^1\text{H})$ от величины полных зарядов q_i для протонов H_7 — H_{12} бензола в составе модельных ассоциатов разной формы (модели 8—12 на рис. 4)

взаимодействий. Общие тенденции в зависимостях констант ЯМЭ от величин общих зарядов на атомах, полученные для ассоциатов бензола (модели 8—12), показаны на рис. 5—7.

Зависимости на рис. 5—7 были аппроксимированы корреляционными функциями, при этом свободные члены и коэффициенты в линейных относительного

заряда членах достаточно хорошо согласуются с результатами расчетов квантовохимическими методами высокого уровня. Так, в функциях, описывающих зависимости $\sigma(^1\text{H})$ от заряда на самом протоне (см. рис. 5) и от заряда на соседнем атоме углерода (см. рис. 6), свободные члены имеют значения порядка 29 м.д., которые сопоставимы с данными Чернека [68]: $\sigma(^1\text{H}) = 23,68$ м.д. (экспериментальное значение); расчетные данные — 24,2 (методы MP2; DZP) и 23,93 м.д. (MP2/TZ2P).

Коэффициенты при линейных членах, равные 59,4—66,1 м.д./ат. ед., близки по значениям к величинам продольной компоненты тензора "поляризуемости экранирования" A_z для связи С—Н, рассчитанным Аугспургером [70] для родственных соединений, например, для протонов в молекуле $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $A_z = 64,4$ и для протонов в молекуле C_6H_6 $A_z = 87,5$ м.д./ат. ед. В работах Рейнса [72—77] сообщается, что по результатам их расчетов и работ других авторов значение A_z для экранирования протонов в неароматических связях С (sp^2)—Н может лежать в пределах 76,8, 53,3, 81,8, а для протонов в связях С—Н в ароматических соединениях — 79—111 м.д./ат. ед. В уравнениях, приведенных на рис. 5 и 6, коэффициенты в линейных членах имеют тот же порядок величины, но разные знаки: $-64,0$ м.д./ат. ед. (см. рис. 5) и $+59,4$ м.д./ат. ед. (см. рис. 6). Линейная составляющая в полученных полиномах отражает "поляризуемость экранирования", обусловленную смещением зарядов вдоль связи за счет межмолекулярных эффектов в ассоциате. Таким образом, коэффициенты в уравнениях на рис. 5 и 6 свидетельствуют о том, что в стэкинг-ассоциатах электронная плотность увеличивается на протонах, и, соответственно, уменьшается на атомах углерода.

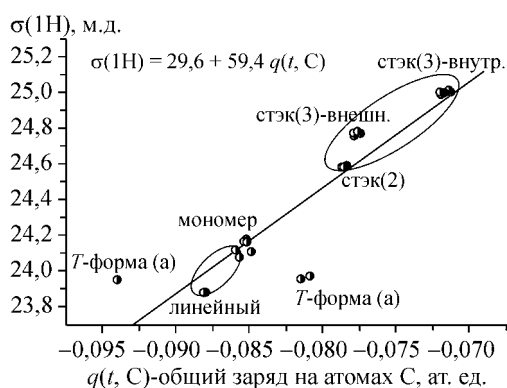


Рис. 6. Зависимость константы экранирования протонов H_7 — H_{12} от величины полного заряда на атоме углерода, прямо связанном с протоном бензола в мономере и в составе модельных ассоциатов разной формы (модели 8—12 на рис. 4)

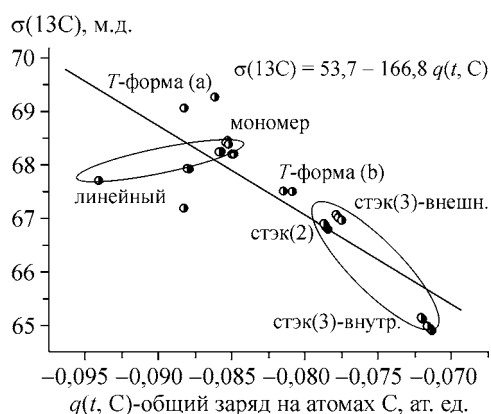


Рис. 7. Зависимость константы экранирования ядер ^{13}C от величины полного заряда q на самом атоме углерода для мономера и в ассоциатах разной формы из молекул бензола (см. модели 8—12 на рис. 4)

На рис. 7 показана зависимость $\sigma^{13\text{C}}$ от заряда на самом атоме углерода для ассоциатов бензола. В полиноме, описывающем эту зависимость, величина свободного члена, равная 53,7 м.д., сопоставима с экспериментальным значением константы ЯМЭ ядра углерода ^{13}C в изолированной молекуле бензола, равным 57,2 м.д. [68] и с данными расчетов Чернека 83,1 (методы MP2; DZP) и 65,9 м.д. (MP2/TZ2P) [68]. Коэффициент при линейном члене полинома равен 166,8 м.д./ат. ед. Эта величина находится в интервале значений для продольной компоненты тензора "поляризуемости экранирования" A_z для экранирования ядра ^{13}C в связи С—Н в молекуле бензола [70] ($A_z = 270$ м.д./ат. ед.) и величинами ($A_z = 79$ —111) для экранирования ядра ^{13}C в связях С—Н в ароматических соединениях [77]. Следует отметить также, что величина 166,8 м.д./ат. ед. лежит в интервале значений 160÷200 м.д./ат. ед., которые ранее были получены в экспериментальных и теоретических работах по изучению зависимости константы ЯМЭ ядер ^{13}C от π -электронной плотности на атомах углерода в производных бензола и гетероароматических соединений, включающих атом азота [84, 85].

Анализируя зависимости, представленные на рис. 5—7, можно заметить некоторые особенности, которые являются принципиальным признаком проявления нековалентных взаимодействий в ассоциатах. Так, например, на рис. 5—7 можно выделить определенные интервалы изменений $\sigma^1\text{H}$, $\sigma^{13}\text{C}$ и соответствующих им значений q_i , которые характерны только для определенного типа ассоциата. Для стэкинг-форм ассоциатов область изменений констант экранирования протонов лежит в более высоких полях (σ порядка 25,0 м.д.). При этом, в стэкинг-ассоциатах имеет место наибольшая электронная плотность на протонах (см. рис. 5) и минимальная электронная плотность на атомах углерода (см. рис. 6).

Для ассоциатов линейной формы область изменений констант протонного экранирования лежит в более низких полях (24,0 м.д.) и соответствует меньшим значениям электронной плотности на протоне (см. рис. 5) и большим значениям электронной плотности на атомах углерода (см. рис. 6). На рис. 6 и 7 области, соответствующие стэкинг- и линейной формам ассоциатов, выделены контурами.

Следует подчеркнуть, что высокопольный сдвиг протонов в стэкинг-ассоциатах в литературе постулируется только как результат магнитно-анизотропного влияния соседних ароматических молекул. Между тем, как можно видеть из представленных результатов (см. рис. 5), высокопольный сдвиг в стэкинг-ассоциатах может быть связан с увеличением электронной плотности на протонах за счет перераспределения электронной плотности при образовании ван-дер-ваальсового ассоциата.

Принципиально важную информацию можно получить, анализируя результаты зависимости констант экранирования ядер углерода от заряда на самих атомах углерода, представленной на рис. 7. Контурами выделены области изменения констант экранирования для линейных и стэкинг-ассоциатов. Следует отметить, что константы ЯМЭ и заряды для внешнего ароматического кольца в тримерном стэкинг-ассоциате отличаются от соответствующих значений для атомов углерода внутреннего цикла. Это указывает на существенное перераспределение зарядовой плотности при образовании ассоциатов разного состава и разной формы по сравнению с мономером, обусловленное влиянием слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

На рис. 8 и 9 представлены корреляционные зависимости констант ЯМЭ $\sigma^1\text{H}$, $\sigma^{13}\text{C}$ от величины зарядового распределения q_i в мономере и в ассоциатах незамещенного пиримидина. Эти зависимости по виду отличаются от аналогичных зависимостей для ассоциатов бензола на рис. 6 и 7. Это различие обусловлено тем, что в ассоциатах пиримидина реорганизация зарядового распределения определяется не только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, но и электростатическими эффектами атомов азота в пиримидиновых циклах. В отличие от ассоциатов бензола для ассоциатов пиримидиновых оснований не представилось возможным выделить интервалы значений σ и q_i , характерные для отдельных видов ассоциатов. Поэтому для выявления эффектов ван-дер-ваальсовых взаимодействий на константы ЯМЭ и заряды в пиримидиновых основаниях нами были построены зависимости констант ЯМЭ от заряда для протонов H_2 , H_4 , H_5 и H_6 (или атомов углерода C_2 , C_4 , C_5 и C_6) внутри каждой из молекул пиримидина для ассоциатов разной формы, которые также были аппроксимированы полиномами (рис. 8, 9).

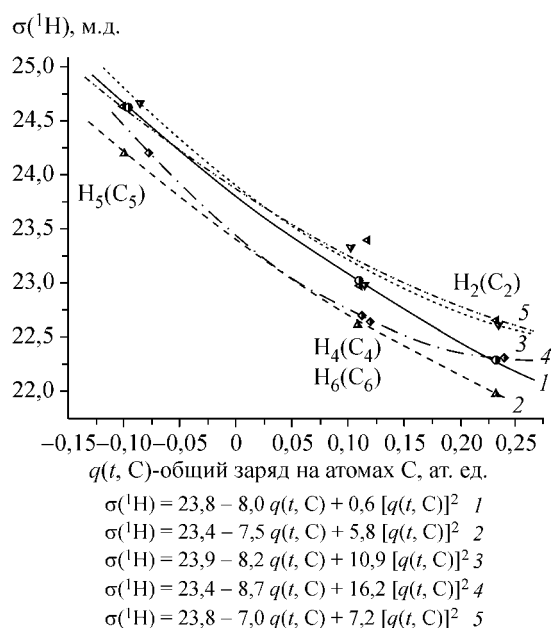


Рис. 8. Зависимость константы магнитного экранирования протонов ^1H от величины полного заряда на атоме углерода, прямо связанном с протоном в структурах на рис. 4: уравнение 1 — для мономера (структура 13); уравнение 2 — для линейного димера (структура 14); уравнение 3 — для стэкинг-димера (структура 15); уравнение 4 — для цикла (a) в T-форме (структура 18); уравнение 5 — для цикла (б) в T-форме (структура 18)

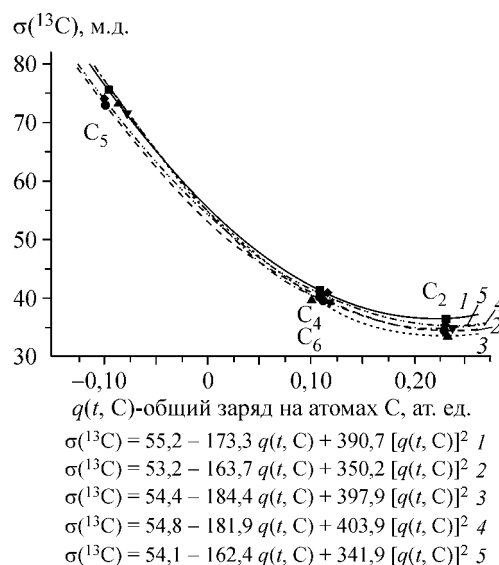


Рис. 9. Зависимость константы экранирования ядер углерода от величины полного заряда на самом атоме углерода в структурах на рис. 4: уравнение 1 — для мономера (структура 13); уравнение 2 — для линейного димера (структура 14); уравнение 3 — для стэкинг-димера (структура 15); уравнение 4 — для цикла (a) в T-форме (структура 18); уравнение 5 — для цикла (б) в T-форме (структура 18)

На рис. 8 показаны зависимости $\sigma(^1\text{H})$ от q_t на атоме углерода, прямо связанном с протоном (для H_2 , H_4 , H_5 и H_6), а на рис. 9 — зависимости $\sigma(^{13}\text{C})$ от заряда на самом атоме углерода q_t (C) для атомов C_2 , C_4 , C_5 и C_6 в мономере незамещенного пиримидина и его ассоциатах.

Так же, как и в ассоциатах бензола, в зависимостях для констант ЯМЭ $\sigma(^1\text{H})$ от q_t (^{13}C) (т.е. от заряда на атоме углерода, прямо связанном с рассматриваемым протоном) величины свободных членов лежат в интервале $23,4 \div 23,9$ м.д., что сопоставимо со значениями для констант ЯМЭ протона $\sigma(^1\text{H})$ в молекуле бензола: для бензола $\sigma(^1\text{H}) = 23,68$ м.д./ат. ед. (экспериментальное значение), результаты расчетов дают значения 24,2 (методы MP2; DZP) и 23,93 м.д./ат. ед. (MP2/TZ2P) [68]. Можно видеть, что коэффициенты в линейных членах имеют один порядок величины со значениями компонент тензора поляризуемости в азотных гетероциклах: $\alpha_1 = 10,10$, $\alpha_2 = 8,57$, $\alpha_3 = 5,21$ и $\tilde{\alpha} = 1/3(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) = 7,96 \text{ \AA}^3$, где α_1 , α_2 — компоненты тензора поляризуемости вдоль плоскости, а α_3 — компонента, перпендикулярная плоскости молекулы [101]. Полученные коэффициенты при членах первого порядка в полиномах (см. рис. 8) достаточно хорошо согласуются также со значениями линейных коэффициентов (порядка 7—10 м.д./ат. ед.) в зависимостях констант протонного экранирования от π -электронной плотности в замещенных бензолах и гетероароматических азотсодержащих соединениях, которые были получены ранее в экспериментальных и теоретических работах [78, 79, 85]. Вклады членов второго порядка на порядок меньше линейных вкладов для всех ассоциатов, рассмотренных в данной работе, и детально в данной работе не обсуждаются.

Виды корреляционной зависимости констант экранирования ядер ^{13}C от заряда на атоме углерода, показанные на рис. 9, могут быть интерпретированы по аналогии с корреляциями для ассоциатов бензола. Так, величина свободного члена ($53,0 \div 55,9$ м.д./ат. ед.) сопоставима со значениями $\sigma^{\text{abs}}(^{13}\text{C}) = 56,9$ м.д. для бензола [68, 100] и $\sigma(^{13}\text{C}) = 57,2$ м.д. (эксперимент)

и (54,1÷60,8) м.д. для ассоциатов бензола [68]. Коэффициент при линейном члене (162÷184 м.д./ат. ед.) одного порядка с продольной компонентой тензора "поляризуемости экранирования" для связи С—Н: $A_z = 270$ м.д./ат. ед. для фрагмента Н—С_{Ar} [70], в работе [77] указан интервал значений A_z для связей C(sp²)—Н, который лежит в пределах 79—111.

Отметим также, что коэффициенты в членах первого порядка согласуются со значениями коэффициентов (лежащих в интервале 160÷200 м.д./ат. ед.), которые были получены ранее в экспериментальных и теоретических работах по изучению зависимости констант магнитного экранирования ядер углерода от величины π-электронной плотности на этих атомах в замещенных бензолах и азотсодержащих гетероциклах [84, 85].

На основании проведенного анализа можно видеть, что значения коэффициентов в найденных корреляционных уравнениях могут быть тестовым признаком, характеризующим форму ассоциата. Так, и для протонов, и для атомов углерода линейные коэффициенты в полиномах имеют меньшие значения для линейного димера, но большие значения для стэкинг-димера. Подобные соотношения сохраняются и для коэффициентов при квадратичных членах.

Ассоциаты замещенных производных пиримидина и урацила. На рис. 10 и 11 представлены графики корреляционной зависимости констант ЯМЭ σ¹H, σ¹³C от величины зарядового распределения q_i в ассоциатах 2-амино-4,6-диметил пиримидина (модель 19 на рис. 4) с 1,3,6-триметилурацилом (модель 20 на рис. 4). Структуры рассмотренных ассоциатов (модели 21—24) показаны на рис. 4.

Корреляционные функции зависимостей σ¹H, σ¹³C от величины зарядового распределения q_i для ассоциатов замещенных пиримидинов, показанные на рис. 10 и 11, в общих чертах аналогичны функциям незамещенных пиримидинов. Следует отметить различие в значениях коэффициентов в полиномах, полученных для пиримидинов (незамещенных и замещенных) (см. рис. 9, 10) и урацила (см. рис. 11).

Значения свободных членов в полиномах для ассоциатов замещенных пиримидинов лежат в интервале 56,3÷61,7 м.д. Эти значения сопоставимы с абсолютным значением константы экранирования ядра ¹³C в молекуле бензола, равным 56,9 м.д. Для ассоциатов урацила значения свободных членов лежат в интервале 65,5÷68,4 м.д., что сопоставимо с абсолютным значением константы экранирования ядра ¹³C молекулы C₂H₄, равным 60,4 м.д. и 64,5 м.д. (эксперимент) [99, 100]. Значения свободных членов в формулах корреляционной зависимости для пирими-

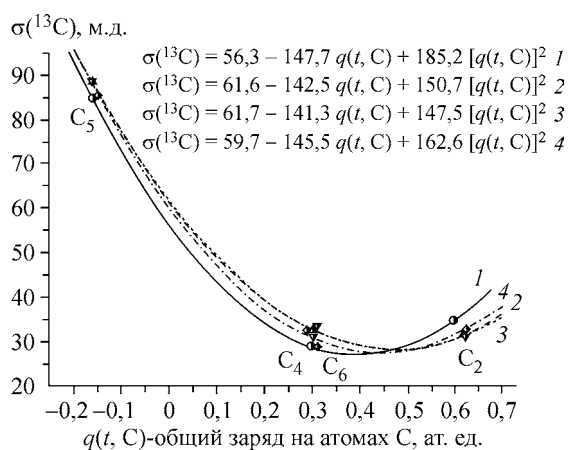


Рис. 10. Зависимости констант магнитного экранирования ядер ¹³C от величины зарядов на атомах С₂, С₄, С₅ и С₆ для пиримидинового фрагмента в структурах на рис. 4: уравнение 1 — для мономера (модель 19) и в ассоциатах: уравнение 2 — для модели 21; уравнение 3 — для модели 22); уравнение 4 — для модели 24

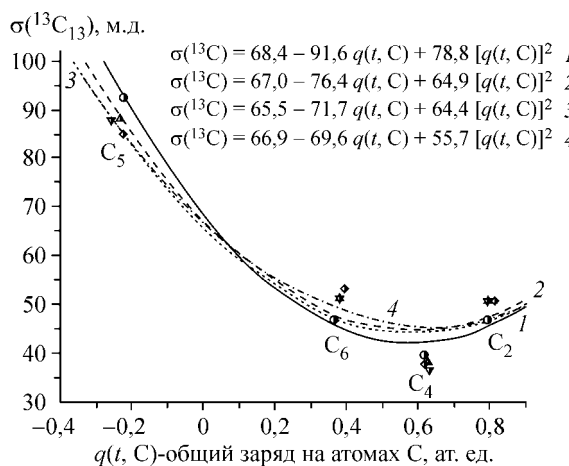


Рис. 11. Зависимости констант магнитного экранирования ядер ¹³C от величины зарядов на атомах С₂, С₄, С₅ и С₆ для урацильного фрагмента в мономере (модель 20 на рис. 4) и в ассоциатах (модели 21—24 на рис. 4) (обозначения аналогичны обозначениям, приведенным на рис. 10)

динов меньше, чем соответствующие значения коэффициентов для урацилов. В то же время члены первого и второго порядков для ассоциатов пиримидина имеют заметно большие значения, чем для ассоциатов урацила. По-видимому, это является следствием того, что электронная плотность в ассоциатах урацила в большей степени локализована на атомах углерода, тогда как в ассоциатах пиримидина имеет место делокализация электронной плотности в гетероцикле. Это заключение подтверждается данными относительно ароматичности [102] и магнитной восприимчивости [102, 103] пиримидина и урацила.

Сложные стэкинг-ассоциаты замещенных производных пиримидина и урацила. На рис. 3 были представлены модельные ассоциаты из замещенных пиримидинов и урацилов (мономеры (1) и (2), капсула (3), димер (4), тример (5), тетрамер (6), гексамер (7), для которых нами рассчитаны константы ЯМЭ и заряды на атомах. Графически зависимости констант экранирования ядер ^{13}C от величины зарядов и полиномы, построенные на их основе для пиримидиновых фрагментов, показаны на рис. 12, а для урацильных фрагментов — на рис. 13. Номера уравнений на рис. 12 означают следующее: 1 (сплошная линия) — уравнение, полученное для мономерной формы пиримидина (структура 1 на рис. 3); 2 (штрих) — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента в димере оснований (структура 4 на рис. 3); 3 (штрих-пунктирная линия) — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента в тримере оснований (структура 5 на рис. 3); 4 (короткий штрих) — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента линейной формы в гексамере оснований (структура 7 на рис. 3); 5 (штрих-пунктир-пунктир) — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента N_1 в капсуле оснований (модель 3 на рис. 3); 6 (короткий штрих-пунктир) — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента N_3 в капсуле оснований (модель 3 на рис. 3). Дополнительные обозначения N_1 или N_3 определяют расположение рассматриваемого пиримидинового фрагмента в заместителе у атомов N_1 или N_3 урацильного цикла в макроциклическом соединении I (см. рис. 1).

Уравнения (1)–(6) на рис. 12 в целом подобны уравнениям, представленным на рис. 10 и 11 для более простых димерных ассоциатов замещенных производных пиримидина и урацила. Однако, очевидны некоторые принципиальные отличия, о которых мы упоминали выше и которые заключаются в том, что для пиримидинового фрагмента в изученных ассоциатах (см. рис. 10) наблюдаются значительные изменения в величинах всех коэффициентов в найденных полиномах. Например, это можно видеть из уравнений (3) и (4) на рис. 12, которые характеризуют пиримидиновые фрагменты в тримере (внутренний пиримидин) и гексамере (линейный пиримидин) (см. обозначения на моделях 5 и 7 на рис. 3). Эти изменения в коэффициентах являются отражением того факта, что для указанных фрагментов в ряду рассмотренных ассоциатов наблюдаются значительные вариации в величинах зарядов на атомах C_5 и N_5 (нумера-

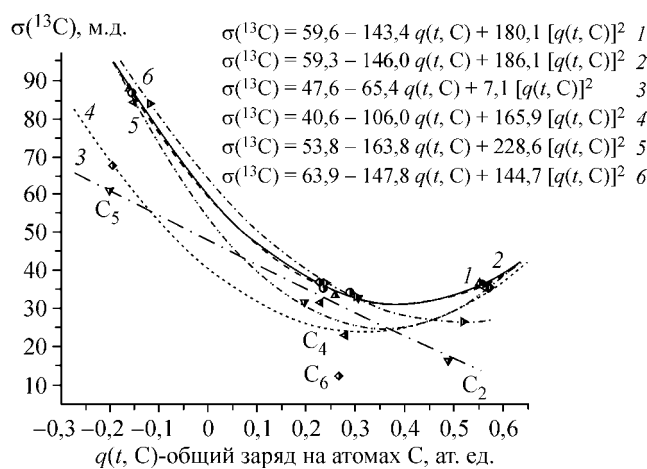
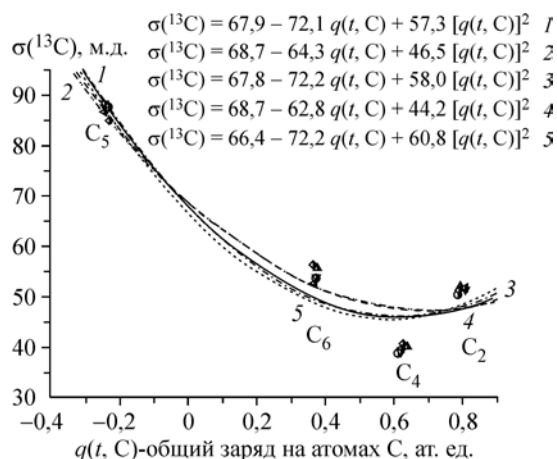


Рис. 12. Зависимость значений констант магнитного экранирования ядер ^{13}C для атомов C_2 , C_4 , C_5 , C_6 от величины зарядов на самом атоме углерода для замещенных пиримидинов в моделях 1 и 3–7 на рис. 3.

Номера уравнений пояснены в тексте: 1 — уравнение, полученное для мономерной формы пиримидина (структура 1); 2 — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента в димере оснований (структура 4); 3 — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента в тримере оснований (структура 5); 4 — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента линейной формы в гексамере оснований (структура 7); 5 — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента (N_1) в капсуле оснований (модель 3); 6 — уравнение, полученное для пиримидинового фрагмента (N_3) в капсуле оснований (модель 3)

Рис. 13. Зависимости значений констант магнитного экранирования ядер ^{13}C для атомов C_2 , C_4 , C_5 , C_6 от величины зарядов на самом атоме углерода для замещенных урацилов в моделях 2 и 3—7 на рис. 3.

Уравнение 1 — для мономера (структура 2); уравнение 2 — для структуры типа капсула 3; уравнение 3 — для димера (структура 4); уравнение 4 и уравнение 5 — для циклов (а) и (б) в тримере (5). Значения коэффициентов для структур 6 и 7 не отличаются существенно от коэффициентов для структур 2—5



ция атомов приведена на рис. 3) и, соответственно, констант экранирования, которые изменяются в пределах 20 м.д. Такого порядка изменения в химических сдвигах атомов фтора ^{19}F , азота ^{15}N и углерода ^{13}C в протеинах были описаны в работе Аугспургера [70] как результат влияния нековалентных взаимодействий. Однако подобные значительные изменения в коэффициентах уравнений не наблюдаются для урацильного фрагмента в рассмотренных ассоциатах (см. рис. 13). Это может быть обусловлено большей ароматичностью и, соответственно, большей магнитной восприимчивостью пиримидинового цикла по сравнению с урацильным [102, 103].

Для выяснения причин больших изменений в химических сдвигах тяжелых атомов за счет кооперативных эффектов многих нековалентных взаимодействий в супрамолекулярных системах необходимы дальнейшие исследования.

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы. В ван-дер-ваальсовых ассоциатах слабые нековалентные взаимодействия оказывают заметное влияние на зарядовое распределение, что проявляется в изменении констант ЯМЭ в ассоциатах по сравнению с мономерами. Особенности изменений таких свойств в ассоциатах по сравнению с мономерами, как заряды и константы ЯМЭ, можно наблюдать как в случае простых, так и сложных ассоциатов. Нами установлено, что особенности изменения свойств супрамолекулярных систем, обусловленные влиянием нековалентных взаимодействий, могут быть выявлены на основе анализа корреляционных зависимостей химических сдвигов от электронного распределения в ассоциатах с аппроксимацией таких зависимостей соответствующими полиномами. Параметры в полученных полиномах имеют определенный физический смысл, суть которого заключается в механизме перераспределения электронной плотности в ассоциатах по сравнению с мономерами, и, как следствие, в соответствующем изменении констант ядерного магнитного экранирования в супрамолекулярных системах. Такие изменения в электронном распределении в значительной мере зависят от состава ассоциата, его строения и размера. Так, свободный член имеет порядок величины абсолютной константы экранирования ядра для данного "атома в изолированной молекуле". Линейные и квадратичные члены описывают вариации эффектов электрических полей, возникающих за счет электронного перераспределения в супрамолекуле, обусловленных кооперативным эффектом всех нековалентных взаимодействий. Мы полагаем, что в полученных нами функциональных зависимостях в определенной мере отражается механизм формирования уникальных физико-химических свойств супрамолекулярных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shenhar R., Wang H., Hoffman R. E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 4685 – 4692.
2. Bassani D.M., Lehn J.-M. // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1997. – **134**. – P. 897 – 906.
3. Barberá J., Cavero E., Lehmann M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 4527 – 4533.
4. Navarro J.A.R., Janik M.B., Freisinger E., Lippert B. // Inorg. Chem. – 1999. – **38**. – P. 426 – 432.
5. Schwab P.F.H., Levin. M.D., Michl J. // Chem. Rev. – 1999. – **99**. – P. 1863 – 1933.
6. Sindkhedkar M.D., Mulla H.R., Cammers-Goodwin A. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**. – P. 9271 – 9277.
7. Folmer D.J.B., Sijbesta R.P., Kooijman H. et al. // Ibid. – 1999. – **121**. – P. 9001 – 9007.

8. Rapacioli M., Calvo F., Spiegelman F. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2005. – **109**. – P. 2487 – 2497.
9. Yamamoto T., Komadurin D., Arai M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. – **120**. – P. 2047 – 2058.
10. Murgich J. // Petr. Sci. Techn. – 2002. – **20**. – P. 983 – 997.
11. Kim K.S., Suh S.B., Kim J.C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 14268 – 14279.
12. Zhu L., Xiu Y., Hess D.W., Wong C.-P. // Nano Lett. – 2005. – XXXX Vol.0. No.0. A-E.
13. Gestel J., Palmans A.R.A., Titulaer B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 5490 – 5494.
14. Germain V., Jing Li., Inger D. et al. // J. Phys. Chem. (B). – 2003. – **107**, N 34. – P. 8717 – 8720.
15. Greig L.M., Philp D. // Chem. Soc. Rev. – 2001. – **30**. – P. 287 – 302.
16. Alkorta I., Rozas I., Elguero J. // Chem. Soc. Rev. – 1998. – **27**. – P. 163 – 169.
17. Williams D.H., Westwell M.S. // Ibid. – P. 57 – 63.
18. Müller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. – 2000. – **100**. – P. 143 – 167.
19. Orozco M., Luque F.J. // Ibid. – 2000. – **100**. – P. 4187 – 4225.
20. Hobza P., Sponer J. // Ibid. – 1999. – **99**. – P. 3247 – 3276.
21. Kim K.S., Tarakeshwar P., Lee J.Y. // Ibid. – 2000. – **100**. – P. 4145 – 4185.
22. Bishop D.M. // Intern. Rev. Phys. Chem. – 1994. – **13**. – N 1. – P. 21 – 39.
23. Dykstra C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1989. – **11**. – P. 6168 – 6174.
24. Gomes J.A.N.F., Mallion R.B. // Chem. Rev. – 2001. – **101**. – P. 1349 – 1383.
25. Lee M., Shephard M.J., Risser S.M. // J. Phys. Chem. – 2000. – **104A**. – P. 7593 – 7599.
26. Talukdar P., Bollot G., Mareda J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**, N 18. – P. 6528 – 6529.
27. Xiao K., Liu Y., Qi T. et al. // Ibid. – **127**, N 38. – P. 13281 – 13286.
28. Xie Z., Yang B., Li F. et al. // Ibid. – P. 14152 – 14153.
29. Rueda M., Luque F., Javier J.M.L., Orozco M. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**. – P. 6575 – 6580.
30. Voityuk A.A., Rösch N. // J. Phys. Chem. B. – 2002. – **106**. – P. 3013 – 3018.
31. Kim K.S., Tarakeshwar P., Lee J.Y. // Chem. Rev. – 2000. – **100**. – P. 4145 – 4185.
32. Lee M., Shephard M.J., Risser S.M. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**. – P. 7593 – 7599.
33. Salhi F., Lee B., Metz C. et al. // Organ. Lett. – 2002. – **4**. – P. 3195 – 3198.
34. Britten J.F., Clements O.P., Cordes A.W. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 6820 – 6824.
35. Boon E.M.B., Jacqueline K. // Bioconjugate Chem. – 2003. – **14**. – P. 1140 – 1147.
36. Reineks E.Z., Berdis A.J. // Biochemistry. – 2004. – **43**. – P. 393 – 404.
37. Hwang H., Taylor J.-S. // Ibid. – P. 14612 – 14623.
38. Warman J.M., de Haas M.P., Dicker G. et al. // Chem. Mater. – 2004. – **16**. – P. 4600 – 4609.
39. Pappenfus T.M., Chesterfield R.J., Frisbie C.D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 4184 – 4185.
40. Nakano T., Yade T. // Ibid. – 2003 – **125**. – P. – 15474 – 15484.
41. Ryu T., Hiroshi S. // Ibid. – P. 15282 – 15283.
42. Scherlis D.A., Marzari N. // Ibid. – P. 3207 – 3212.
43. Janzen D.E., Burand M.W., Ewbank P.C. et al. // Ibid. – 2004. – **126**. – P. 15295 – 15308.
44. O'Neill M.A., Barton J.K. // Ibid. – P. 11471 – 11483.
45. Wong M.W. // J. Org. Chem. – 2005. – **70**. – P. 5487 – 5493.
46. Gung B.W., Patel M., Xue X.J. // Org. Chem. 2005, XXXX, XX, A PAGE - FJ. Org. Chem. PAGE EST: 5.2 EST: 5.2.
47. Nakano M., Yamada S., Takahata M., Yamaguchi K. // J. Phys. Chem. A. – 2003. – **107**. – P. 4157 – 4164.
48. Boon E.M., Jackson N.M., Wightman M.D. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**. – P. 11805 – 11812.
49. Hecht C., Friedrich J., Chang T.-C. // Ibid. – 2004. – **108**. – P. 10241 – 10244.
50. Fuller M.J., Sinks L.E., Rybichinski B. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2005. – **109**. – P. 970 – 975.
51. Kim W.S., Kim J., Park J.K. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 2686 – 2692.
52. Stark K.B., Gallas J.M., Zajac G.W. et al. // Ibid. – P. 1970 – 1977.
53. Prins P., Senthilkumar K., Grozema F.C. et al. // Ibid. – P. 18267 – 18274.
54. Zhang W., Cozzolino A.F., Mahmoudkhani A.H. et al. // Ibid. – P. 18378 – 18384.
55. So Y.-H., Martin S.J., Bell B. et al. // Macromolecules. – 2003. – **36**. – P. 4699 – 4708.
56. Yamamoto T., Arai M., Kokubo H., Sasaki S. // Ibid. – P. 7986 – 7993.
57. Sheng Y.-J., Lin H.-J., Chen J.Z.Y., Tsao H.-K. // Ibid. – 2004. – **37**. – P. 9631 – 9638.
58. Jiang G., Jankowiak R., Grubor N. et al. // Chem. Res. Toxicol. – 2004. – **17**. – P. 330 – 339.
59. Buckingham A.D. // Canad. J. Chem. – 1960. – **38**. – P. 300 – 307.
60. Buckingham A.D., Schaefer T., Schneider W.G. // J. Chem. Phys. – 1960. – **32**. – P. 1227 – 1233.
61. Kromhout R.A., Linder B. // J. Magn. Reson. – 1969. – **1**. – P. 450 – 463.
62. Prado F.R., Giessner-Prettre C. // Ibid. – 1982. – **47**. – P. 103 – 117.
63. Giessner-Prettre C., Ferchiou S. // Ibid. – 1983. – **55**. – P. 64 – 77.

64. Ferchiou S., Giessner-Prettre C. // *Ibid.* – 1985. – **61**. – P. 262 – 271.
65. Giessner-Prettre C.J. // *Biomol. Struc. Dyn.* – 1986. – **4**, N 1. – P. 99 – 110.
66. Ferchiou S., Giessner-Prettre C. // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – **103**, N 2. – P. 156 – 160.
67. Prado F.R., Giessner-Prettre C., Pullman A. // *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* – 1981. – **59**. – P. 55 – 69.
68. Czernek J. // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – **107**. – P. 3952 – 3959.
69. Czernek J. // *Phys. Chem. A.* – 2001. – **105**. – P. 1357 – 1365.
70. Augspurger J.D., Pearson J.G., Olfield E. et. al. // *J. Magn. Reson.* – 1992. – **100**. – P. 342 – 357.
71. Augspurger J.D., Dykstra C.E. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – **95**. – P. 9230.
72. Augspurger J.D., Dykstra C.E., Olfield E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – **113**. – P. 2447.
73. Raynes W.T., Ratcliffe R. // *Mol. Phys.* – 1979. – **37**. – P. 571.
74. Raynes W.T. *Encyclopedia of NMR* / (Ed. D.M. Grant, R.K. Harris) – 1996. – P. 1846 – 1856.
75. Grayson M., Raynes W.T. // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – **214**. – P. 473 – 480.
76. Grayson M., Raynes W.T. // *Mol. Phys.* – 1994. – **81**. – P. 533 – 545.
77. Grayson M., Raynes W.T. // *Magn. Res. Chem.* – 1995. – **33**. – P. 138 – 143.
78. Schaefer T., Schneider W.G. // *Canad. J. Chem.* – 1963. – **40**. – P. 966 – 981.
79. Gawer A.H., Dailey B.P. // *J. Chem. Phys.* – 1965. – **42**. – P. 2658 – 2670.
80. Spiescke H., Schneider W.G. // *Tetrahedron Lett.* – 1961. – P. 468.
81. Lauterbur P.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1961. – **83**. – P. 1838.
82. Karplus M., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* – 1963. – **38**. – P. 2803.
83. Lauterbur P.C. // *Ibid.* – 1965. – **43**. – P. 360.
84. Feeney J., Sutcliffe L.H., Walker S.H. // *Mol. Phys.* – 1966. – **11**. – P. 117.
85. Horsley W.J., Sternlicht H. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1968. – **90**. – P. 3738 – 3748.
86. Tokuhiro T., Fraenkel G. // *Ibid.* – 1969. – **91**. – P. 5005 – 5013.
87. Lazzeretti P., Tadei F. // *Org. Magn. Res.* – 1971. – **3**. – P. 113 – 125.
88. Batchelor J.G., Prestegard J.H., Cushley R.J., Lipsky J. // *Amer. Chem. Soc.* – 1973. – **19**. – P. 6378 – 6364.
89. Batchelor J.G. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1975. – **97**. – P. 3410 – 3415.
90. Facelli J.C., Grant D.M., Michl J. // *Acc. Chem. Res.* – 1987. – **20**. – P. 152 – 158.
91. Михайлов А.С., Папшуров Н.Г., Резник В.С. и др. // *Докл. РАН.* – 1998. – **362**, № 5. – С. 643 – 644.
92. Thewalt U., Bugg C.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1972. – **94**, N 25. – P. 8892 – 8898.
93. Hohenberg P., Kohn W. // *Phys. Rev. B.* – 1964. – **136**. – P. 864.
94. Kohn W., Sham L.J. // *Phys. Rev. A.* – 1965. – **140**. – P. 1133.
95. Becke. A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
96. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
97. Ditchfield R. // *Mol. Phys.* – 1974. – **27**. – P. 789.
98. *Gaussian-98*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. – 1998.
99. Malkin V.G., Malkina O.L., Casida M.E., Salahub D.R. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – **116**. – P. 5898.
100. Jameson C.J., Mason J. *The chemical shift. Chapter 3* / in *Multinuclear NMR* / Ed. Joan Mason. – 1987.
101. Shanker B., Applequist J. // *J. Phys. Chem.* – 1966. – **100**. – P. 3879.
102. Katrizky A.R., Jug K., Oniciu D.C. // *Chem. Rev.* – 2001. – **101**. – P. 1421 – 1449.
103. Bryce D.L., Boisbouver J., Bax A. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – **126**. – 10820 – 10821.