

Національна академія наук України  
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка

**Горкуненко Оксана Олександрівна**

**УДК:** 541.654:547.512:543.42:541.67;  
541.654:547.461.4/5:547.298

**Спектроскопія ЯМР молекул з структурно напруженими фрагментами та групами з загальмованим внутрішнім обертанням**

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Донецьк – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Науковий керівник кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Капкан Леонід Мілентійович,**  
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л.М. Литвиненка НАН України,  
провідний науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Мітченко Сергій Анатолійович,**  
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л.М. Литвиненка НАН України,  
провідний науковий співробітник

кандидат хімічних наук, доцент  
**Горбань Оксана Олександрівна,**  
Донецький фізико-технічний інститут  
ім. О.О. Галкіна НАН України,  
старший науковий співробітник.

Захист відбудеться «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2008 р. о \_\_\_ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 11.216.01 в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, 83114, м. Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, 83114, м. Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70

Автореферат розісланий “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Г.Ф. Раєнко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розвиток методів теоретичної хімії до аналізу ЯМР спектрів органічних сполук на сучасному етапі заснований на використанні неемпіричних розрахунків тензорів екранування ядер. Існуючі пакети програм забезпечують можливість неемпіричного розрахунку спектральних параметрів, у тому числі констант екранування ядер, але не є достатньо прозорими. Отриманий з їх допомогою результат у ряді випадків залежить від обраного методу та розрахункового базису. Не враховується можливість внутрішнього руху в молекулі, наявність низькоенергетичних переходів, пов'язаних з внутрішнім обертанням фрагментів молекули один відносно одного, що в сумі може призвести до значних відхилень розрахованих величин екранування від експериментальних.

У загальному випадку для коректного розрахунку спектральних параметрів, особливо у випадку ЯМР- $^1\text{H}$ , необхідна попередня інформація про механізми формування констант екранування, про можливість проявлення різних внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій, що змінюють структуру та властивості досліджуваних сполук, про суперпозицію спектрів кількох конформерів, що перетворюються один в другий, про динамічні процеси, які спричиняють ускладнення спектру. Таким чином, представляє інтерес розвиток підходів інтерпретації окремих внесків у константу екранування, пов'язаних як з тонкими структурними особливостями молекули, так і з динамічними процесами, факторів, які формують спектральну картину для різних класів органічних сполук.

При виборі об'єктів дослідження ми торкнулися двох областей, що майже не перетинаються, а саме:

- визначення просторової будови структурно жорстких поліциклічних вуглеводнів, перетворення яких пов'язані з подоланням високого енергетичного бар'єру,
- конформації похідних амідів і гідразидів карбонових кислот – лабільних структур, низькоенергетичні переходи яких пов'язані із загальмованим внутрішнім обертанням у фрагменті  $\text{C}(\text{O})\text{-NH}$ .

Обґрунтуванням вибору двох крайніх з точки зору енергетичних характеристик випадків просторової ізомерії є відносність і невизначеність розподілу між конформаційними формами та стабільними стереоізомерами, що проявляється при використанні фізичних методів дослідження. В шкалі часу ЯМР не існує принципової різниці в методології вивчення будови як достатньо стабільних геометричних структур, так і конформерів, перетворення яких характеризуються часом життя, достатнім для спостереження окремих форм.

Використання фундаментальних підходів до інтерпретації хімічних зсувів (х.з.), констант спин-спинові взаємодії, параметрів форми лінії до різноманітних класів органічних сполук дає можливість відстежувати зміну властивостей молекули під впливом як зовнішніх, пов'язаних з характеристиками середовища,

так і внутрішніх факторів, таких як введення нових структурних фрагментів, зміна просторової орієнтації фрагментів молекули відносно один одного.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота є частиною комплексних досліджень по встановленню взаємодії між структурою сполук та їх властивостями, які на протязі ряду років проводяться в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України. Робота проводилася у рамках виконання держбюджетних тем: № держреєстрації 0199U001793 – “Синтез, структура і конформації ацилгідразидів” 2000-2002рр., № держреєстрації 0102U006710 – “Дослідження будови і термодинамічних характеристик структурно напружених молекул” 2003-2005рр. та госпдоговірної теми “Теоретичні та експериментальні дослідження рецептур, методів синтезу та фізико-хімічних властивостей вискоєфективних вуглеводних пальних” 2001-2002 рр.

**Мета і завдання дослідження.** Метою даної роботи була розробка фрагментарної моделі якісної та кількісної інтерпретації х.з. ЯМР у рішенні задач просторової будови органічних сполук з структурно напруженими фрагментами та групами з загальмованим внутрішнім обертанням.

Для досягнення цієї мети були встановлені наступні завдання:

- Встановити можливість використання єдиної фрагментарної моделі при інтерпретації схем екранування ЯМР- $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  для вирішення задач просторової будови, конформаційного та стереоізомерного складу як структурно жорстких молекул, так і конформаційно лабільних структур.
- Якісно і кількісно визначити механізми ускладнення ЯМР- $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  спектрів у сполуках, що мають декілька амідних та гідразидних груп, яке пов'язане із взаємним впливом внутрішньої динаміки окремих конформероутворюючих фрагментів молекули.
- Запропонувати модель оцінки зміни електронної густини на амідному протоні при конформаційному переході, що була б основана на використанні експериментально вимірюваних величин.
- У рамках єдиної розрахункової моделі оцінити значення анізотропії молярної магнітної сприйнятливості C-C, C-H, C=C и C=O зв'язків.
- Розробити просту схему оперативного ЯМР контролю структури та стереоізомерного складу поліциклічних вуглеводнів, що вміщують малі цикли.

**Об'єкт дослідження.** Взаємозв'язок між просторовою будовою та спектральними характеристиками як структурно жорстких поліциклічних вуглеводнів, так і конформаційно лабільних амідів та гідразидів карбонових кислот. Схеми аналізу констант екранування в ЯМР- $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  спектрах у вирішенні структурних задач.

**Предмет дослідження.** Амідні і гідразидні карбонових та дикарбонових кислот, поліциклічні вуглеводні, що вміщують циклопропановий фрагмент.

**Методи дослідження.** В процесі виконання даної роботи використані методи ЯМР- $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  спектроскопії. Для підтвердження структури вивчених

сполук та віднесення сигналів використані методи одомірної, подвійної та двомірної ЯМР спектроскопії. Для аналізу молекулярної структури сполук використовувались квантово-хімічні методи досліджень.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

- Встановлено механізми ускладнення спектральної картини в ЯМР- $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  спектрах похідних гідрозидів карбонових кислот, що визначаються рухливими конформаційними рівновагами кількох амідних фрагментів. Подальший розвиток отримала модель кількісної інтерпретації х.з. NH протонів, що основана на розділенні внесків, які визначаються магнітним екрануванням C=O, C-C и C-H зв'язками, різницею в електронних властивостях замісників, що існують у декількох формах, а також, у неявному вигляді, сольватаційними взаємодіями.
- Вперше показано та експериментально доведено, що зміна екранування NH протона фрагмента C(O)-NH при конформаційному переході може бути представлена як функція константи E/Z конформаційної рівноваги.
- На підставі х.з. ЯМР- $^{13}\text{C}$  розширено можливості використання конформаційних зондів для вирішення задач просторової будови похідних гідрозидів карбонових кислот, а також питань послідовності поєднання структурних фрагментів у молекулі по даним ЯМР- $^{13}\text{C}$ .
- Проаналізовано припущення про те, що зміна електронних властивостей фрагмента C(O)-NH амідів та гідрозидів карбонових кислот при переході між конформерами є наслідком різної двозв'язаності C-N зв'язку фрагмента C(O)-NH у Z та E конформерах.
- На прикладі поліциклічних вуглеводнів, що вміщують малі цикли, узагальнено формалізм якісного та кількісного аналізу схем екранування для рішення задач структури та просторової будови структурно напружених молекул, що дає можливість проводити спектральне визначення їх стереоізомерного складу. Встановлено структуру моноадукту ендодидициклопентадієну та дихлоркарбену як продукту приєднання по подвійному зв'язку п'ятичленного циклу з транс-орієнтацією норборненового та циклопропанового фрагментів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Поліциклічні вуглеводні, в молекули яких входять малі цикли, характеризуються підвищеними значеннями ентальпії утворення та для ряду структур достатньо стабільні, що дозволяє розглядати подібні сполуки у якості перспективних паливних для ракетних та реактивних двигунів. Синтез, вивчення структури та просторової будови поліциклічних вуглеводнів, що вміщують циклопропановий фрагмент, проводилось у рамках госпдоговірної теми 2001-2002рр. та держбюджетної теми № держреєстрації 0102U006710 2003-2005рр., спрямованих на пошук та розробку нових матеріалів з покращеними енергетичними характеристиками, що можуть використовуватися як ракетні палива та вибухові сполуки.

**Особистий внесок здобувача.** Внесок автора дисертаційної роботи в публікаціях 1-3, 5-10, полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, інтерпретації спектральних даних, формулюванні висновків та основних положень.

Співавтори опублікованих робіт за темою дисертації: к.х.н., с.н.с. Капкан Л.М. (науковий керівник) – обговорення та інтерпретація результатів, обговорення підходів і напрямків дослідження (у роботах 1-3, 5, 7-10); к.х.н., с.н.с. Вдовиченко О.М. – планування експерименту, обговорення та інтерпретація отриманих результатів (роботи 1-3, 5, 7-10); к.х.н., с.н.с. Червинський О.Ю. – планування експерименту, обговорення та інтерпретації отриманих результатів (роботи 1,2, 7-10), к.ф.-м.н., с.н.с. Вайман Г.Є. – оптимізація геометрії молекул (роботи 2, 7).

Внесок автора дисертаційної роботи в публікації 4 складався у синтезі лабораторних зразків потенціальних високоенергетичних паливних. Внесок співавторів в публікації 4: к.х.н., с.н.с. Савоськін М.В. – обговорення, планування та участь у постановці задачі; к.х.н., с.н.с. Капкан Л.М. – керівник роботи, постановка задачі, обговорення результатів та планування експериментів; к.ф.-м.н., с.н.с. Вайман Г.Є. – квантово-хімічні розрахунки структури, ентальпії утворення молекул та теплот згорання речовин; к.х.н., с.н.с. Вдовиченко О.М. – планування експерименту, обговорення та інтерпретація отриманих результатів; к.х.н., с.н.с. Ярошенко О.П. – пошук та обробка літературних даних, академік НАНУ, д.х.н., проф. Попов А.Ф. – обговорення та інтерпретація отриманих результатів; заст. Генерального конструктора ДКБ “Південне” Мащенко О.М., заст. кер. КБ-2 ДКБ “Південне” Ткачев В.А., кер. 123 відділу КБ-2 ДКБ “Південне” Волошин М.Л., провід. інж. 123 відділу КБ-2 ДКБ “Південне” Потапов Ю.Ф. – обговорення та інтерпретація отриманих результатів.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертації обговорювалися на IV регіональній конференції молодих вчених та студентів по актуальним питанням хімії, Дніпропетровськ, 2002р., VI Міжнародному семінарі по магнітному резонансу (спектроскопія, томографія та екологія), Ростов-на-Дону, 2002р., III Міжнародній конференції по новим технологіям та застосуванням сучасних фізико-хімічних методів (ЯМР, хроматографія/мас-спектрометрія, ІК-Фурье спектроскопія та їх комбінації) для дослідження навколишнього середовища, включаючи секцію молодих вчених НОЦ Росії, Ростов-на-Дону, 2005р., 4-й Всеросійській конференції “Молекулярное моделирование”, Москва, 2005р., XXXVII звітній науковій конференції, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Донецьк, 2005р., III Міжнародній конференції “Сучасні проблеми фізичної хімії”. Донецьк, 2007р.

**Публікації.** По результатам дослідження опубліковано 10 робіт, з них 5 статей в наукових виданнях та 5 тез доповідей.

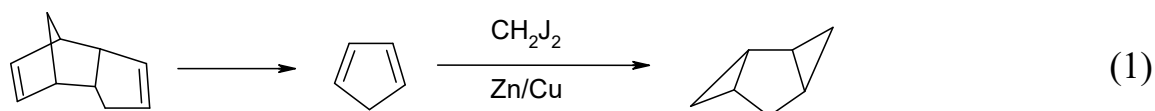
**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку літератури. Загальний вміст дисертації – 139 сторінок. Робота ілюстрована 34 таблицями та 15 рисунками. Список використаної літератури складає 174 джерела.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### КОНСТАНТИ ЕКРАНУВАННЯ ЯМР-<sup>1</sup>H ПОЛІЦИКЛІЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ, ЩО ВМІЩУЮТЬ МАЛІ ЦИКЛИ

Поліциклічні вуглеводні, що вміщують малі цикли, мають високу ентальпію утворення, що робить їх перспективними як компоненти вискоефективних ракетних та реактивних паливних. Так як проведення робіт по синтезу та визначенню характеристик нових паливних потребують значних економічних витрат, пошук таких сполук краще починати з теоретичного аналізу та відбору структур, фізико-хімічні властивості яких відповідають очікуванім технічним характеристикам. В роботі М.В. Савоськіна та співавторів<sup>1)</sup> наведені значення теплот згоряння ряду поліциклічних вуглеводнів, розрахованих за допомогою пакета програм “Gamess” в базисі TZV(2df,2p). Результати розрахунків дозволили відібрати ряд структур, потенційно перспективних як ракетні паливні, синтезувати лабораторні зразки відібраних сполук та визначити структуру та просторову будову отриманих речовин.

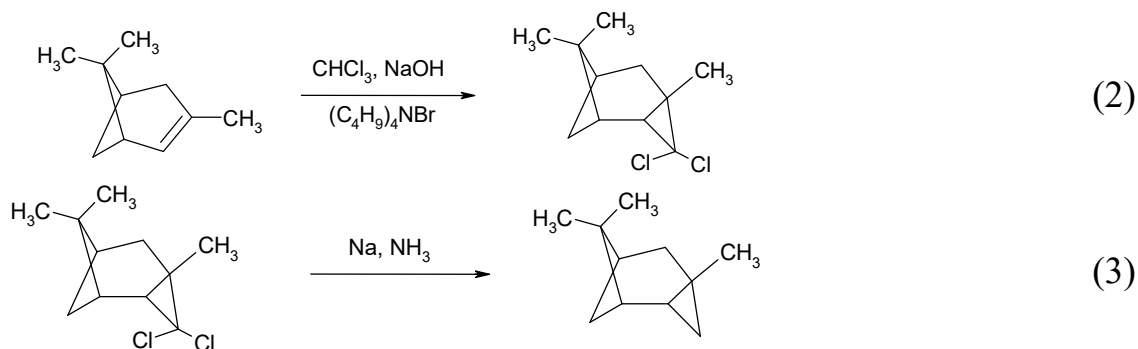
Транс-трицикло[4.1.0.0.0<sup>2,4</sup>]гептан було синтезовано по реакції Симмонса-Сміта. Отримана сполука має високу густину 0,908 г×см<sup>-3</sup>, температура кристалізації нижче -130°C.



Утворення продукту з цис- орієнтацією циклопропанових фрагментів зафіксовано не було. Використаний синтетичний метод не може бути використаний для отримання значної кількості продукту, внаслідок високої ціни реагентів, у тому числі йодистого метилена, а також складності процедури виділення цільового продукту.

Було розглянуто можливість хімічної модифікації терпенових вуглеводнів, у першу чергу  $\alpha$ -пінену. Використана схема включала приєднання дихлоркарбена з наступним відновленням аддукта натрієм у рідкому аміаці.

<sup>1)</sup> Новые подходы к разработке высокоэффективных углеводородных ракетных горючих / М.В. Савоськин, Л.М. Капкан, Г.Е. Вайман, А.Н. Вдовиченко, О.А. Горкуненко, А.П. Ярошенко, А.Ф. Попов, А.Н. Машенко, В.А. Ткачев, Л.М. Волошин, Ю.Ф. Потапов // Журн. приклад. хим. – 2007. – Т.80. – Вып.1. – С.32-38.



Розглянута двостадійна схема виявилась привабливішою за реакцію Симмонса-Сміта за рахунок більшої доступності реагентів, а також більш високих виходів та чистоти продуктів, що утворюються на обох стадіях. Зручним виявилось використання живичного скипидару – складної суміші природних терпенових вуглеводнів. Отримана в результаті реакції суміш у якості основних компонентів містила 4,7,7-транс-триметилтрицикло[4.1.0.<sup>2,4</sup>]октан та 1,4,4-транс-триметилтрицикло[5.1.1.0.<sup>3,5</sup>]октан, будову яких було встановлено на основі даних ЯМР-<sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C. Зразок мав густину 0,882 г×см<sup>-3</sup>, температуру кристалізації нижче -90°C, температуру кипіння 186°C. Очікувана теплота згоряння – на рівні 4,7,7-триметилтрицикло[4.1.0.<sup>2,4</sup>]октану, що дозволяє запропонувати отриману суміш для подальшого вивчення технічних характеристик.

Поліциклічні вуглеводні, що вміщують малі цикли, є чудовою моделлю для відпрацювання механізмів розрахунків констант екранування ЯМР-<sup>1</sup>H, що зумовлено структурною жорсткістю, високою чутливістю х.з. до змін їх геометрії, відсутністю специфічних взаємодій з молекулами розчинника. При визначенні структури та просторової будови вуглеводнів ряду трицикло[4.1.0.<sup>2,4</sup>]гептану, трицикло[5.1.0.<sup>3,5</sup>]октану, 2,6,6-триметилтрицикло[4.1.0.<sup>4,6</sup>]октану, 1,4,4-триметилтрицикло[5.1.0.<sup>3,5</sup>]октану методами ЯМР спектроскопії нами було узагальнено закономірності, що зв'язують структурні характеристики поліциклічних вуглеводнів, що вміщують циклопропановий фрагмент, з спектральними параметрами ЯМР-<sup>1</sup>H. На прикладі задачі про структуру та просторову будову моноадукту ендо-дициклопентадієну та дихлоркарбену було відпрацьовано формалізм використання методів якісного та кількісного аналізу схем екранування у рішенні структурних задач.

При приєднанні дихлоркарбену, генерованого в умовах міжфазного каталізу, до дициклопентадієну (I) ми спостерігали утворення моноаддукта тільки по одному з двох подвійних зв'язків. При приєднанні дихлоркарбена по подвійному зв'язку норборненового фрагмента можливий перебіг реакції ізомеризації, що супроводжується розчиненням циклопропанового кільця та розширенням циклу у норборненовому фрагменті (структури Pd і Pe, рис.1). Відновлення продукту реакції I натрієм у рідкому аміаці приводить до з'явлення у ЯМР-<sup>1</sup>H спектрі продукту III двох мультиплетів, які відповідають метиленовій групі циклопропанового фрагмента, що є свідомством відсутності реакції, яка приводить до структур IIIд и IIIе, і, внаслідок, до структур Pd и Pe.



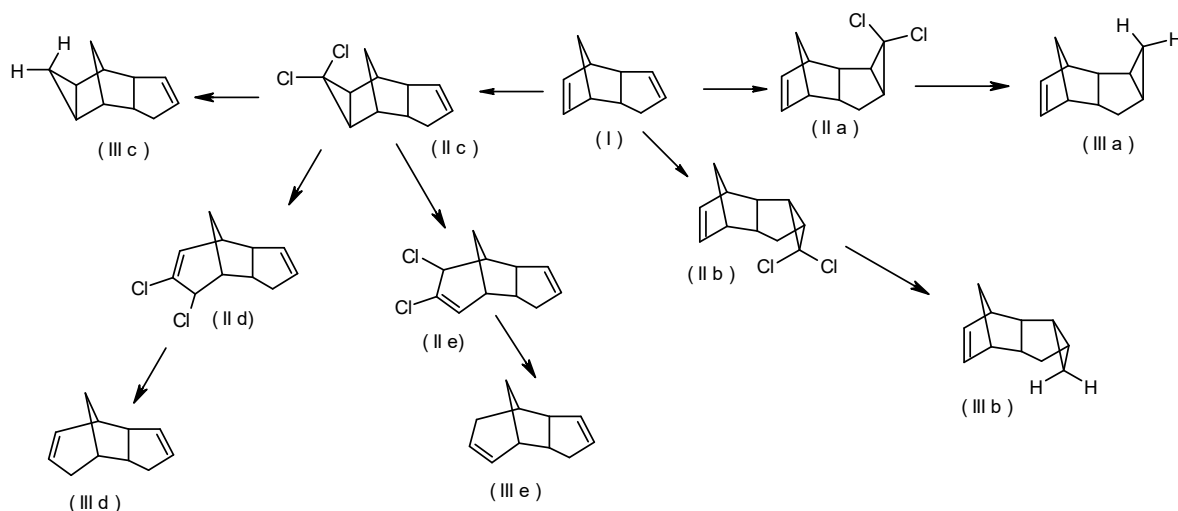


Рис. 1 – Схема можливих шляхів протікання реакції ендодисциклопентадієну з дихлоркарбеном, та наступного відновлення моноадукту

Найбільшу чутливість х.з. до проведених структурних змін слід очікувати для протонів груп, які розташовані поблизу від зміненого фрагмента. В сполуці I та її похідних II та III х.з. протонів метиленового містка в норборненому фрагменті малочутливі до змін структури молекули, різниця констант екранування для них ( $\Delta\sigma_{AB} \times 10^6$ ) складає 0,21 (I), 0,15 (II) и 0,18 (III). У випадку метиленових протонів п'ятичленного циклу значення  $\Delta\sigma_{AB} \times 10^6$  змінюється у більшому діапазоні, від 0,56 (I) до 0,28 (II) та 0,18 (III), що якісно свідчить про приєднання дихлоркарбена по подвійному зв'язку п'ятичленного циклу. Відсутність слабопольного внеску до константи екранування ендометиленового протону циклопропанового фрагмента, що характерний для двох похідних норборнадієну – трицикло[3,2,1,0<sup>2,4</sup>]окт-6-ену і тетрацикло[3,3,1,0<sup>2,4</sup>,0<sup>6,8</sup>]нонану, є достатньою для віднесення сполуки III до структур IIIa або IIIb. Аналіз констант спин-спинової взаємодії також свідчить про збереження подвійного зв'язку норборненового фрагмента.

У випадку сполуки I, ендометиленовий протон п'ятичленного циклу в значній мірі екранований зв'язками норборненового фрагмента. Зниження величини  $\Delta\sigma_{AB} \times 10^6$ , що спостерігається при введенні циклопропанового фрагмента в структурах II та III, ми пов'язуємо зі зростанням екранування екзометиленового протону за рахунок транс-орієнтації циклопропанового кільця. Це є достатнім для віднесення структур сполук II та III як IIIa та IIIb.

Зроблені на основі якісного аналізу схем екранування висновки про структуру моноадукта II підтверджуються результатами розрахунків різниці у екрануванні метиленових протонів циклопропанового фрагмента та п'ятичленного циклу.

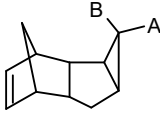
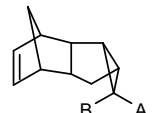
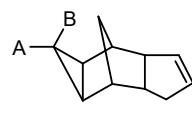
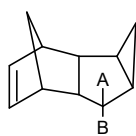
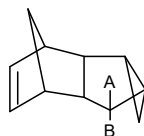
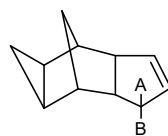
Розрахункова модель, яку ми використовували, складалась в інтерпретації різниці в екрануванні протонів, що мають однакове хімічне, але різне магнітне оточення ( $\Delta\sigma_{AB}$ ), як адитивної суми внесків анізотропного магнітного екранування зв'язками, що складають молекулу. Для оцінки величин внесків

анізотропного магнітного екранування ( $\Delta\sigma_{AB}^{\text{анізотр}}$ ) в х.з. досліджуваного протону ми використовували рівняння Мак-Коннела для груп з аксіальною симетрією. Основним ускладненням при використанні рівняння Мак-Коннела є недостатня надійність даних про величини анізотропії магнітної сприйнятливості. У рамках єдиної розрахункової схеми нами було оцінено значення величин анізотропії магнітної сприйнятливості  $\Delta\chi^{C-C} = (5,8 \pm 0,6) \times 10^{-6}$ ,  $\Delta\chi^{C-H} = (2,1 \pm 0,6) \times 10^{-6}$ ,  $\Delta\chi^{C=C} = (22 \pm 4) \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ .

В таблиці 1 наведено експериментальні ( $\Delta\sigma_{AB}^{\text{експ}}$ ) та розраховані ( $\Delta\sigma_{AB}^{\text{розрах}}$ ) величини  $\Delta\sigma_{AB}$  для сполук IIIa, IIIb, IIIc. У випадку метиленових протонів циклопропанового фрагмента структури IIIc виходили з того, що величина  $\Delta\sigma_{AB}$  в значній мірі обумовлена внеском просторових взаємодій у константу екранування ендо-метиленового протону  $\sigma_B^{\text{пр}} = (-0,90 \pm 0,16) \times 10^{-6}$ , згідно з оціночними величинами, розрахованими для трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октену-6 та тетрацикло[3.3.1.0<sup>2,4,6,8</sup>]нонану.

Таблиця 1

Порівняння розрахованих та експериментальних величин змін констант екранування для можливих стереоізомерів сполуки III

$\Delta\sigma_{AB}^{\text{експ}} \times 10^6$	$\Delta\sigma_{AB}^{\text{розрах}} \times 10^6$		
	IIIa	IIIb	IIIc
			
0,71	$0,55 \pm 0,14$	$1,09 \pm 0,26$	$-0,62 \pm 0,16$
			
0,18	$0,07 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,16$	$0,45 \pm 0,05$

Порівнюючи розрахункові значення  $\Delta\sigma_{AB}$ , які отримані для метиленових протонів циклопропанового фрагмента структур IIIa, IIIb и IIIc, з експериментальними величинами можна зробити висновок, що приєднання дихлоркарбена пройшло по подвійному зв'язку п'ятичленного циклу. Використана розрахункова схема не дозволяє зробити однозначний вибір між структурами IIIa та IIIb, але демонструє тенденцію до зменшення величини  $\Delta\sigma_{AB}$  при транс-орієнтації норборненового та циклопропанового фрагментів, що підтверджує зроблені раніш висновки. Невисока збіжність між інтерпретованими та розрахованими величинами  $\Delta\sigma_{AB}$  з нашої точки зору пов'язана з існуванням внесків, що нами не розглядаються, в зміну екранування, в тому числі за рахунок різної поляризації C-H зв'язків.

Розглянуті на прикладі поліциклічних вуглеводнів шляхи до інтерпретації схем екранування в молекулах структурно жорстких вуглеводнів можуть бути

використані для аналізу будови та конформаційних перетворень лабільних сполук, що вміщують зв'язки та групи з загальмованим внутрішнім обертанням.

## СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯМР-<sup>1</sup>H ПОХІДНИХ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ, ЯКІ ПОВ'ЯЗАНІ З ЗАГАЛЬМОВАНИМ ВНУТРІШНІМ ОБЕРТАННЯМ В АМІДНОМУ ФРАГМЕНТІ

Наявність в молекулах амідів та гідразидів дикарбонівих кислот декількох лабільних амідних груп, взаємні перетворення яких достатньо повільні у шкалі часу ЯМР, а також їх взаємовплив, призводять до значного ускладнення спектральної картини, особливо в області рухливих протонів, що часто ускладнює чи робить неможливим віднесення сигналів та коректне пояснення механізмів з'явлення додаткових ліній. Так, наприклад, в ЯМР-<sup>1</sup>H спектрі амиду N,N-диметилгідрозиду янтарної кислоти ми спостерігаємо появу роздільних сигналів протонів 1 та 2, 3 та 4, що мають однакове хімічне та майже ідентичне магнітне оточення:

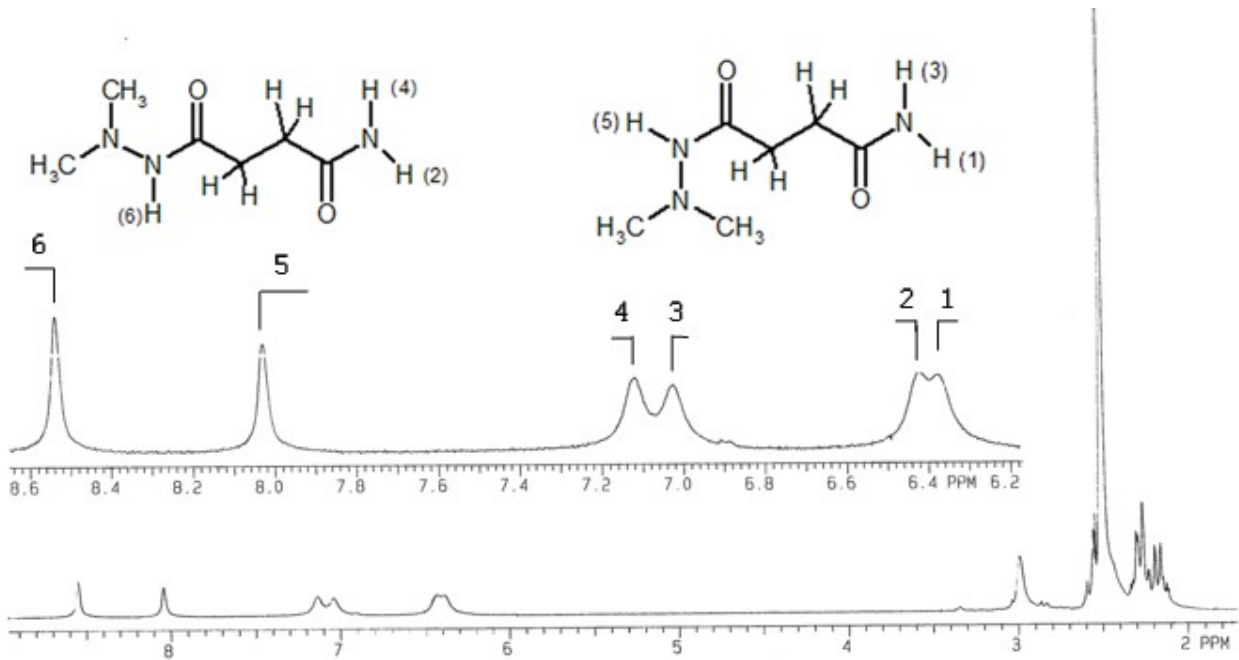


Рис. 2 – ЯМР-<sup>1</sup>H спектр амиду N,N-диметилгідрозиду янтарної кислоти

В ЯМР-<sup>1</sup>H спектрах похідних N,N-диметилгідрозидів дикарбонівих кислот загальної формули  $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH-C(O)-(CH}_2)_n\text{-C(O)-N'H-R}$ , ( $\text{R} = \text{H, C}_4\text{H}_9, \text{NH}_2, \text{N(CH}_3)_2, \text{NHC}_6\text{H}_5, n = 2, 3$ ) ми розглянули два механізми ускладнення спектральної картини, що складаються в подвоєнні сигналів NH протонів фрагмента  $\text{C(O)-NH}$  під впливом конформаційних рівноваг у віддаленій гідрозидній групі:

1. Різниця електронних властивостей Z та E N,N-диметилгідрозидної групи, яка призводить до зміни локального внеску діаманітного екранування інших атомів в молекулі.

2. Зміна внесків анізотропного магнітного екранування карбонільними групами при конформаційному переході.

На прикладі NH протонів амідів N,N-диметилгідразиду глутарової кислоти ми відпрацювали розрахункову модель, що інтерпретує різницю в екрануванні NH протонів ( $\Delta\sigma_{ij}$ ), як адитивну суму внесків анізотропного магнітного екранування карбонільною групою ( $\Delta\sigma_{ij}^{\text{анізотр}}$ ) та внеску електронного екранування, який пов'язаний з перерозподілом електронної густини в молекулі при конформаційному переході ( $\Delta\sigma_{ij}^{\text{діа.}}$ ).

$$\Delta\sigma_{ij} = \Delta\sigma_{ij}^{\text{діа.}} + \Delta\sigma_{ij}^{\text{анізотр}}, \quad (4)$$

$$\Delta\sigma_{ij}^{\text{діа.}} = m\Delta\rho_{ij}, \quad (5)$$

де  $\Delta\rho_{ij}$  – зміна електронної густини на протоні при конформаційному переході;  $m$  – коефіцієнт пропорційності, що зв'язує х.з. NH протону зі зміною електронної густини на ядрі, яке досліджується. Величину  $\Delta\sigma_{ij}^{\text{анізотр}}$  розраховували згідно з рівнянням Мак-Коннела.

Використання рівнянь (4) та (5) для амідних NH протонів в аміді N,N-диметилгідразиді глутарової кислоти дозволило оцінити значення величин молярної магнітної сприйнятливості карбонільної групи  $\Delta\chi^{\text{C=O}} = (12,0 \pm 0,6) \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  та коефіцієнта  $m = (19 \pm 4) \text{ м.д./електрон}$ .

Різниця отриманого нами значення коефіцієнта  $m$  від типового значення в 10 м.д./електрон зумовлено поляризацією NH зв'язків в результаті процесів взаємодії з розчинником. В таблиці 2 приведені значення коефіцієнта  $m$  в залежності від об'ємної долі ДМСО- $d_6$  в суміші розчинників ДМСО- $d_6$ : $\text{CCl}_4$ . Зниження коефіцієнту  $m$  по мірі зменшення долі ДМСО- $d_6$  у суміші розчинників підтверджує залежність отриманого нами коефіцієнту від процесів специфічної сольватації.

Таблиця 2

Значення коефіцієнту  $m$  в залежності от об'ємної долі ДМСО- $d_6$  в суміші розчинників ДМСО- $d_6$ : $\text{CCl}_4$

ДМСО $d_6$ , об. доля	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$m$ , м.д./електрон	$18,8 \pm 0,6$	$22 \pm 1$	$24 \pm 2$	$26 \pm 2$	$26 \pm 2$

Результати розрахунків свідчать, що величина  $\Delta\sigma_{ij}$  в значній мірі залежить від перерозподілу електронної густини в молекулі. Як і очікувалось, внесок зміни анізотропного магнітного екранування карбонільною групою є суттєвим лише у тому випадку, коли зміни магнітного оточення протона, що розглядається, значні ( $\Delta\sigma_{13}$ ,  $\Delta\sigma_{14}$ ,  $\Delta\sigma_{56}$ ). Очевидним недоліком розглянутої моделі є використання розрахункових значень змін електронної густини на NH протоні ( $\Delta\rho$ ), величини яких в значній мірі будуть залежати від використаного методу квантово-хімічних розрахунків. Значну помилку можуть вносити процеси специфічної сольватації, що призводять до різної поляризації NH зв'язків, а також зміна внеску анізотропного магнітного екранування зв'язками ацильного залишку.

## ЯМР-<sup>13</sup>С СПЕКТРИ ГІДРАЗИДІВ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА КОНФОРМАЦІЙНІ РІВНОВАГИ У АМІДНОМУ ФРАГМЕНТІ

В ЯМР-<sup>13</sup>С спектрах N,N-диметилгідрозидів карбонових кислот ми можемо спостерігати реакцію кожного з структурних фрагментів на зміну електронних властивостей фрагмента C(O)-NH N,N-диметилгідрозидної групи при переході між конформерами. У якості характеристики величини зміни зарядової густини на атомі вуглецю можна розглянути різницю в х.з. ЯМР-<sup>13</sup>С Z та E конформерів ( $\Delta\delta_i$ ). Таким чином, величину  $\Delta\delta_0$ , що виміряна для атома вуглецю карбонільної групи N,N-диметилгідрозидного фрагмента, можна розглядати як міру зміни електронних властивостей N,N-диметилгідрозидної групи при переході від Z конформера до E. Крім того, ми можемо спостерігати затухання впливу різних електронних властивостей фрагмента C(O)-NH Z та E конформерів по мірі віддалення атома, що розглядається, по вуглецевому ланцюгу.

Проаналізуємо залежність величини  $\Delta\delta_i$ , що спостерігається для амідів N,N-диметилгідрозиду глутарової кислоти, від порядкового номеру атома вуглецю  $i$ . У даному випадку порядковий номер є мірою віддаленості атома, який розглядається, від конформероутворюючого фрагмента (N,N-диметилгідрозидної групи). Наявний ефект альтернування характерний для зміни х.з. ЯМР-<sup>13</sup>С, пов'язаної з введенням у молекулу замісника ( $\gamma$ -ефект). Крива, що проведена пунктирною лінією, відповідає залежності абсолютної величини  $\Delta\delta_i$  від порядкового номеру атома вуглецю та демонструє характер затухання ефекту по мірі віддалення атома від конформероутворюючого фрагмента по ланцюгу зв'язків. Залежність величини  $\Delta\delta_i$  від  $i$  є типовою у ряду похідних N,N-диметилгідрозидів карбонових кислот.

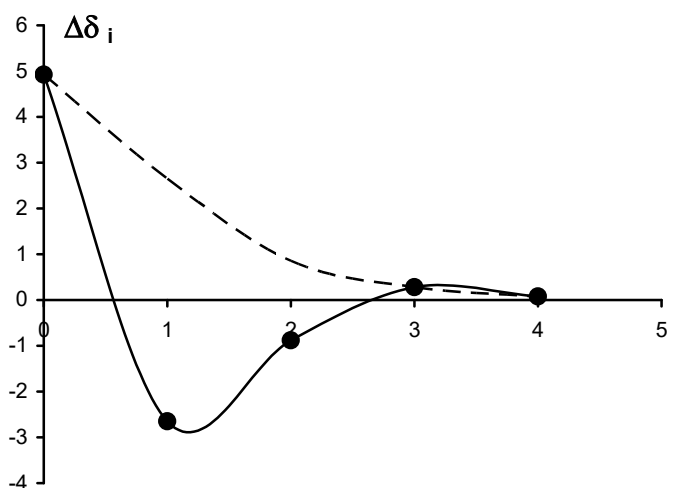


Рис. 3 – Залежність величини  $\Delta\delta_i$  для амідів N,N-диметилгідрозиду глутарової кислоти від порядкового номеру атома вуглецю

Таким чином, амідні та гідразидні групи з константою рівноваги близької до одиниці, наприклад N,N-диметилгідразидна група, можуть бути використані у якості конформаційного зонду, який дозволяє відстежувати реакцію окремих структурних фрагментів на зміну конформації фрагмента C(O)-NH. Інтерпретація різниці в х.з. (різниці в константах екранування) по даним ЯМР-<sup>13</sup>C може бути використана для рішення задач про порядок поєднання структурних фрагментів у молекулі.

### КОНСТАНТА Z/E КОНФОРМАЦІЙНОЇ РІВНОВАГИ ЯК МІРА ЗМІНИ ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМІДНОГО ФРАГМЕНТА

При поясненні причин зміни електронної густини на NH протоні фрагмента C(O)-NH при конформаційному переході ми використали ідею Л.М. Капкана про залежність між висотою енергетичного бар'єру загальмованого внутрішнього обертання в амідному фрагменті та порядком C(O)-N зв'язку, тобто про різницю порядків C-N зв'язку Z та E конформерів.

Використані нами в рівнянні (5) значення зміни електронної густини на амідному протоні розраховуються для ізольованої молекули у вакуумі та не віддзеркалюють вплив процесів поляризації зв'язків під впливом оточуючих молекул, а також у значній мірі залежать від обраного розрахункового базису. Для проведення більш коректних розрахунків та більш точної інтерпретації величин х.з. NH протонів необхідно було знайти параметр, що міг би бути визначений експериментально, та прямо чи побічно відображав би зміну електронної густини на атомі, що розглядається.

Розглянемо процес зміни електронної густини NH протона при конформаційному переході з точки зору зміни двозв'язаності C-N зв'язку, яка призводить до перерозподілу електронної густини в амідному фрагменті в цілому:

$$\Delta\sigma_{ZE} - \Delta\sigma_{ZE}^{\text{анізотр}} \sim \Delta\rho_{ZE}, \quad (6)$$

де  $\Delta\sigma_{ZE}$  – зміна екранування амідного NH протону при конформаційному переході,  $\Delta\sigma_{ZE}^{\text{анізотр}}$  – зміна внеску анізотропного магнітного екранування карбонільною групою та зв'язками ацильного залишку в константу екранування NH протона,  $\Delta\rho_{ZE}$  – зміна порядку C-N зв'язку при переході від E конформера к Z.

Якщо допустити існування лінійної залежності між зміною порядку C-N зв'язку та зміною бар'єру внутрішнього обертання в амідному фрагменті, ми можемо виразити вільну енергію процесу загальмованого внутрішнього обертання навколо C-N зв'язку через константу E/Z конформаційної рівноваги ( $K_{E/Z}$ ). Запишемо рівняння (6) у вигляді:

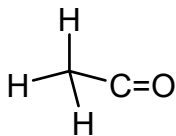
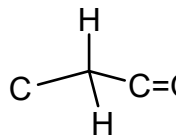
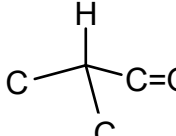
$$\Delta\sigma_{ZE} - \Delta\sigma_{ZE}^{\text{анізотр}} = A \ln K_{E/Z}. \quad (7)$$

Коефіцієнт пропорційності  $A$  відображає взаємозв'язок між зміною константи екранування  $\Delta\sigma_{ZE}$  та зміною електронної густини на амідному протоні при переході між конформерами.

У рамках даної моделі ми вважали, що істотний внесок в зміну анізотропного магнітного екранування NH протона при переході між конформерами вносять карбонільна група та найближчі зв'язки ацильного залишку (всі зв'язки  $\alpha$ -атома вуглецю). При розрахунках внеску зміни анізотропного магнітного екранування NH протона C=O зв'язком та найближчими зв'язками ацильного залишку нами було обрано три модельних сполуки: гідразиди оцтової, пропіонової та ізомасляної кислот. Оптимізація геометрії модельних молекул була проведена за допомогою пакета програм "GAMESS" <sup>2)</sup> в реалізації PC WIN32/GCC <sup>3)</sup>, у базисі 6-31G(d). При розрахунках величин  $\Delta\sigma_{ZE}^{\text{анізотр}}$  були використані оцінені нами раніш значення анізотропії молярної магнітної сприйнятливості C=O, C-C та C-H зв'язків. Результати розрахунків для трьох типів ацильних залишків приведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Розрахунок внесків анізотропного магнітного екранування NH протона карбонільною групою та зв'язками ацильного залишку модельних гідразидів

Модельний фрагмент			
$\Delta\sigma_{ZE}^{\text{анізотр}} \times 10^6$	0,51	0,57	0,64

Для серії гідразидів карбонових кислот та дигідразидів дикарбонових кислот загальних формул  $R^1C(O)NHNHC(O)R^2$  (де  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = p\text{-}CH_3C_6H_4$ ,  $C_6H_5CH_2$ ,  $\alpha\text{-Naf-}CH_2$ ,  $(C_6H_5)_2CH$ , циклогексеніл),  $R^1NHC(O)(CH_2)_nC(O)NHR^2$  (де  $n = 2, 3$ ,  $R^1 = N(CH_3)_2$ ,  $NHC_6H_5$ ,  $R^2 = H, NH_2, n\text{-}C_4H_9, N(CH_3)_2, NHC_6H_5$ .) нами була отримана кореляційна залежність виду:

$$(\Delta\sigma_{ZE} - \Delta\sigma_{ZE}^{\text{анізотр}}) = A \ln K_{E/Z} + B, \quad (8)$$

де  $A = (-0,200 \pm 0,008) \times 10^{-6}$ ,  $B = (-0,091 \pm 0,011) \times 10^{-6}$ ,  $r = 0,984$  (рис 4).

<sup>2)</sup> General atomic and molekular structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol.14. – P.1347-1363.

<sup>3)</sup> Alex A. Granovsky, www <http://classic.chem.msu.sulgran/games/index.htm>

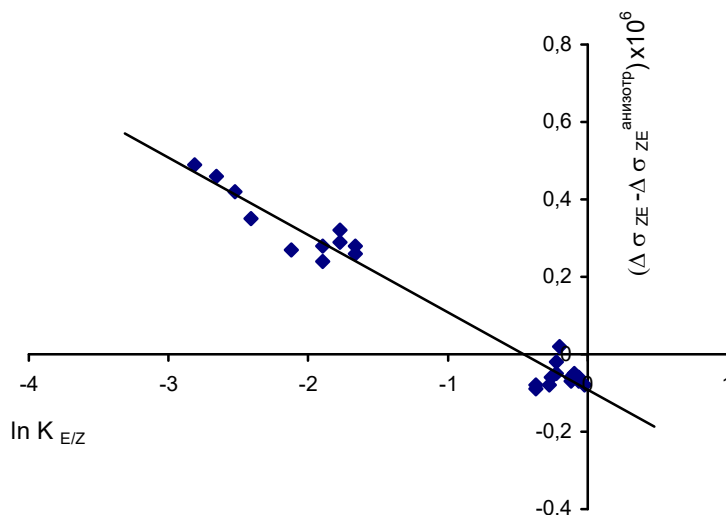


Рис. 4 – Кореляційна залежність виду  $\Delta\sigma_{ZE} - \Delta\sigma_{ZE}^{\text{анізотр}} = f(\ln K_{E/Z})$ , отримана для ряду гідрозидів карбонових кислот

Перед нами встає питання про фізичний зміст константи В у рівнянні (8). З'явлення коефіцієнта В ми пов'язуємо з додатковим екрануванням NH протона E конформера за рахунок зниження симетрії електронного розподілу під впливом атома кисню карбонільної групи.

Таким чином, розроблена проста модель інтерпретації х.з. гідрозидів карбонових кислот, яка дозволяє представити внесок електронних ефектів за допомогою експериментально визначених величин – констант E/Z конформаційної рівноваги. Перевагою розглянутої схеми є неявне врахування специфічної сольватації NH протонів. Розглянута розрахункова схема може бути використана для віднесення сигналів NH протонів в сполуках, що містять декілька фрагментів C(O)-NH, і пояснення структурних ефектів, що визначають константу рівноваги або змінюють взаємне положення фрагментів молекули.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено можливість використання єдиної моделі інтерпретації схем екранування ЯМР- $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  в рішенні задач просторової будови, конформаційного та стереоізомерного складу як структурно напружених, так і конформаційно лабільних молекул, що дозволяє відстежувати шляхи впливу структурних фрагментів та динамічних ефектів на загальну спектральну картину та проводити ідентифікацію близьких по структурі сполук.

2. Встановлено причини ускладнення спектральної картини ЯМР- $^1\text{H}$  в сполуках, що містять декілька амідних чи гідрозидних груп, що дозволяє інтерпретувати процеси, які пов'язані зі взаємним впливом внутрішньої динаміки різних конформероутворюючих фрагментів.



3. На основі якісного та кількісного аналізу схем екранування протонів амідних груп в амідогідразидах дикарбонових кислот показано, що основним фактором, який зумовлює ускладнення спектральної картини під впливом конформаційних переходів в декількох амідних фрагментах, є перерозподіл електронної густини в молекулі в цілому.

4. Показано, що різниця х.з. атомів вуглецю Z та E конформерів в ЯМР- $^{13}\text{C}$  спектрах амідів і гідразидів карбонових кислот характерним чином залежить від віддаленості атома, що розглядається, від фрагмента C(O)-NH по ланцюгу зв'язків. Встановлені закономірності зміни х.з. ЯМР- $^{13}\text{C}$  дозволяють розширити границі застосування конформаційних зондів та використовувати N,N-диметилгідрозидну групу у вирішенні задач про порядок з'єднання структурних елементів в молекулі.

5. Експериментально доказано наявність залежності між зміною електронної густини на амідному протоні при конформаційному переході та висотою бар'єра обертання в амідному фрагменті.

6. Запропоновано адитивну схему формування х.з. NH протонів в гідразидах карбонових кислот, що заснована на використанні експериментально визначених величин. Показано, що зміна екранування NH протона фрагмента C(O)-NH при конформаційному переході може бути представлена як функція константи E/Z конформаційної рівноваги. Проаналізовано границі використання запропонованої розрахункової схеми.

7. Для ряду трициклічних вуглеводнів, що вміщують малі цикли, проведено порівняння методів якісного та кількісного аналізу схем екранування в ЯМР- $^1\text{H}$  спектрах. Відпрацьовано просту схему оперативного ЯМР контролю стереоізомерного складу структурно жорстких поліциклічних вуглеводнів.

8. У рамках єдиної розрахункової моделі оцінено величини анізотропії молярної магнітної сприйнятливості C-C, C-H та C=C зв'язків.

9. Методом ЯМР спектроскопії показано, що в реакції ендодіциклопентадієну з дихлоркарбеном утворюється продукт приєднання тільки по одному з двох подвійних зв'язків. Встановлено структуру моноадуку ендодіциклопентадієну та дихлоркарбену як продукту приєднання по подвійному зв'язку п'ятичленного циклу з транс-орієнтацією норборненового та циклопропанового фрагментів.

10. На основі результатів квантово хімічних розрахунків ентальпій згоряння відібрано ряд поліциклічних вуглеводнів, що потенційно можуть бути використані як високоефективні пальні, та проведено синтез лабораторних зразків даних сполук.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. О дополнительном усложнении ЯМР-<sup>1</sup>H спектров амидов N,N-диметилгидразидов дикарбоновых кислот / О.А. Горкуненко, А.Ю. Червинский, А.Н. Вдовиченко, Л.М. Капкан // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. – Хімія. – 2002.– Вип.8. – С.73-76. (*Інтерпретація спектральних характеристик*).
2. Количественный анализ спектральных эффектов, связанных с Z/E-конформационными равновесиями в производных амидов и гидразидов дикарбоновых кислот / О.А. Горкуненко, А.Н. Вдовиченко, А.Ю. Червинский, Л.М. Капкан, Г.Е. Вайман // Теорет. и эксперимент. химия. – 2004. – Т.40, № 1. – С.12-15. (*Кількісний аналіз констант екранування NH протонів амідів N,N-диметилгідразидів янтарної та глутарової кислот, встановлення механізмів ускладнення спектральної картини похідних гідразидів дикарбонових кислот*).
3. Горкуненко О.А. Магнитная анизотропия C-C, C-H и C=C связей в решении задач пространственного строения полициклических углеводородов / О.А. Горкуненко, А.Н. Вдовиченко, Л.М. Капкан // Вісн. Донец. ун-ту. – Сер.А. – 2006. – Вип.1. – С.297-301. (*Інтерпретація спектральних характеристик, оцінка магнітної анізотропії C-C, C-H та C=C зв'язків*).
4. Новые подходы к разработке высокоэффективных углеводородных ракетных горючих / М.В. Савоськин, Л.М. Капкан, Г.Е. Вайман, А.Н. Вдовиченко, О.А. Горкуненко, А.П. Ярошенко, А.Ф. Попов, А.Н. Мащенко, В.А. Ткачев, М.Л. Волошин, Ю.Ф. Потапов // Журн. приклад. хим. – 2007. – Т.80, вып.1. – С.32-38. (*Синтез лабораторних зразків потенціальних високоенергетичних ракетних палив*).
5. Горкуненко О.А. Химические сдвиги ЯМР-<sup>1</sup>H в решении задач пространственного строения полициклических углеводородов, содержащих циклопропановый фрагмент / О.А. Горкуненко, А.Н. Вдовиченко, Л.М. Капкан // Укр. хим. журн. – 2007. – Т.73, № 5-6. – С.49-52. (*Інтерпретація спектральних характеристик поліциклічних вуглеводнів, встановлення структури моноадукту ендо-дициклопентадієну та дихлоркарбену*).
6. Горкуненко О.О. Спектроскопія ЯМР-<sup>1</sup>H і конформації амідогідразидів і дигідразидів янтарної кислоти // IV Регіон. конф. мол. вчених та студентів з актуал. питань хімії, Дніпропетровськ, 27-31 трав. 2002р. – Дніпропетровськ, 2002. – С.24.
7. О спектрах NH протонов амидогидразидов янтарной и глутаровой кислот / О.А. Горкуненко, А.Ю. Червинский, А.Н. Вдовиченко, Л.М. Капкан, Г.Е. Вайман // VI Междунар. семинар по магнит. резонансу (спектроскопия, томография и экология), Ростов-на-Дону, 8-11 окт. 2002г. Ростов-на-Дону, 2002. – С.174-175.
8. Об электронных свойствах заместителей, существующих в различных конформациях / Л.М. Капкан, А.Ю. Червинский, А.Н. Вдовиченко, О.А. Горкуненко // III Междунар. конф. по новым технологиям и приложениям современ. физико-хим. методов (магнитный резонанс, хроматография/масс-

спектрометрия, ІК-Фур'є спектроскопія і їх комбінації) для вивчення оточуючої середовища, включаючи секції мол. учених науко-образоват. центрів Росії, Ростов-на-Дону, 21-25 березня. 2005г. – Ростов-на-Дону, 2005. – С.131.

9. Застосування спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і аналізу констант екранування для визначення будови продукту реакції ендодисциклопентадієну і дихлоркарбону / О.А. Горкуненко, Л.М. Капкан, А.Н. Вдовиченко, А.Ю. Червинський // 4-й Всерос. конф. “Молекулярне моделювання”, Москва, 12-15 апр. 2005г. – Москва, 2005. – С.60.

10. Константа E/Z конформаційного рівноваги як міра зміни електронної густоти на NH протоні в амідному фрагменті / О.А. Горкуненко, А.Н. Вдовиченко, А.Ю. Червинський, Л.М. Капкан // III Міжнар. конф. “Сучасні проблеми фізичної хімії”, Донецьк, 31 серп.-3 верес. 2007р. – Донецьк, 2007. – С.95-96.

**Горкуненко О.О.** Спектроскопія ЯМР молекул з структурно напруженими фрагментами та групами з загальмованим внутрішнім обертанням. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Донецьк 2008.

Дисертація присвячена розробці фрагментарної моделі інтерпретації схем екранування ЯМР- $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  у рішенні задач просторової будови, конформаційного та стереоізомерного складу структурно жорстких молекул та конформаційно лабільних структур.

Встановлено механізми ускладнення спектральної картини в ЯМР- $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  спектрах амідів та гідразидів карбонових кислот. Показано, що основним фактором, що зумовлює ускладнення спектральної картини під впливом конформаційних переходів в декількох амідних фрагментах, є перерозподіл електронної густоти в молекулі, що пов'язаний зі взаємним впливом внутрішньої динаміки різних конформероутворюючих груп. Встановлено, що різниця х.з. атомів вуглецю Z та E конформерів в ЯМР- $^{13}\text{C}$  спектрах амідів та гідразидів карбонових кислот характерним чином залежить від віддаленості атома, що розглядається, від фрагмента C(O)-NH по ланцюгу зв'язків. На основі положення про існування залежності між електронною густиною на амідному протоні та порядком C-N зв'язку фрагмента C(O)-NH, а значить і висотою бар'єра внутрішнього обертання в амідному фрагменті, запропоновано схему оцінки зміни електронної густоти на NH протоні при зміні конформації амідного фрагмента, яка ґрунтується на використанні констант конформаційної рівноваги.

Встановлено структуру моноадукту ендодисциклопентадієну та дихлоркарбону як продукту приєднання по подвійному зв'язку п'ятичленного циклу з транс-орієнтацією норборненового та циклопропанового фрагментів.

**Ключові слова:** спектроскопія ЯМР, хімічний зсув, амідни та гідразиди карбонових кислот, поліциклічні вуглеводні

**Горкуненко О.А.** Спектроскопія ЯМР молекул со структурно напруженими фрагментами и групами с заторможенным внутреним вращением. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк 2008.

Диссертация посвящена разработке фрагментарной модели интерпретации схем экранирования ЯМР- $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в решении задач пространственного строения, конформационного и стереоизомерного состава структурно жестких молекул и конформационно лабильных структур. Результаты проведенных исследований позволяют использовать количественные схемы анализа механизмов экранирования в ЯМР спектрах органических соединений для анализа динамических эффектов, изменяющих структуру и свойства рассматриваемых соединений. Изученные закономерности могут быть использованы для исследования динамики взаимных преобразований широкого класса органических соединений: механизмов и кинетических закономерностей химических реакций, конформационных превращений, термодинамических характеристик внутри- и межмолекулярных процессов.

Установлены механизмы усложнения спектральной картины в ЯМР- $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектрах производных гидразидов карбоновых кислот, определяемые подвижными конформационными равновесиями нескольких амидных фрагментов. На примере амидов N,N-диметилгидразидов янтарной и глутаровой кислот показано, что основным фактором, определяющим усложнение спектральной картины под влиянием конформационных переходов в нескольких амидных фрагментах, является перераспределение электронной плотности в молекуле, связанное с взаимным влиянием внутренней динамики отдельных конформеробразующих групп.

Показано, что различие х.с. атомов углерода Z и E конформеров в ЯМР- $^{13}\text{C}$  спектрах амидов и гидразидов карбоновых кислот характерным образом зависит от удаленности рассматриваемого атома от фрагмента C(O)-NH по цепи связей. На основании обнаруженных закономерностей расширены границы применения конформационных зондов. Предложено использование амидных и гидразидных групп с константой равновесия близкой к единице для задач о порядке соединения структурных элементов в молекуле.

Проанализировано предположение о том, что изменение электронных свойств фрагмента C(O)-NH амидов и гидразидов карбоновых кислот при переходе между конформерами является следствием различной двоевязности C-N связи фрагмента C(O)-NH в Z и E конформерах.

На основании предположения о существовании зависимости между электронной плотностью на амидном протоне и порядком C-N связи фрагмента C(O)-NH, а следовательно и высотой барьера вращения в амидном фрагменте, предложена схема оценки изменения электронной плотности на NH протоне при изменении конформации амидного фрагмента. Предложенная схема основана на использовании экспериментально измеряемых величин – констант конформационного равновесия, определяющих различие в высоте барьера вращения вокруг C-N связи. Достоинством рассмотренной схемы является неявный учет специфической сольватации NH протонов.

Проведено сравнение методов качественного и количественного анализа схем экранирования в ЯМР-<sup>1</sup>H спектрах полициклических углеводородов, содержащих малые циклы. Методом ЯМР спектроскопии показано, что в реакции эндо-дициклопентадиена с дихлоркарбеном образуется продукт присоединения только по одной из двух двойных связей. Установлена структура моноаддукта эндо-дициклопентадиена и дихлоркарбена как продукта присоединения по двойной связи пятичленного цикла с транс- ориентацией норборненового и циклопропанового фрагментов.

На основании результатов квантово-химических расчетов энтальпий сгорания проведен синтез лабораторных образцов ряда полициклических углеводородов, отобранных в качестве потенциальных высокоэффективных ракетных горючих.

**Ключевые слова:** спектроскопия ЯМР, химический сдвиг, амиды и гидразиды карбоновых кислот, полициклические углеводороды

**Gorkunenko O.A.** NMR spectroscopy of molecules with structurally rigid frameworks and groups with slow internal rotation. –Manuscript.

The dissertation for candidate's degree in chemistry in the speciality 02.00.04 – physical chemistry. Institute of physic, organic and coal chemistry NAS of Ukraine. 2008.

The dissertation develops fragmentary model of shielding scheme NMR-<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C interpretation in the decision of problems of a spatial structure, conformation and stereoisomeric structure of structurally rigid molecules and conformatively labile structures.

Mechanisms of complication of a spectral picture in NMR-<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra of amides and hydrazides of carboxylic acids were defined. Was shown, that the major factor of complication of spectral picture under influence of conformation transitions in several amid fragments, is the redistribution of electronic density in a molecule, connected with mutual influence of internal dynamics of separate conformatively labile groups. Was shown, that distinction in chemical shifts of each atom of carbon of Z and E conformers in NMR-<sup>13</sup>C spectra of amides and hydrazides of carboxylic acids in the characteristic image depends on its remoteness from fragment C(O)-NH on a circuit of

bonds for each carbon atom in a molecule. On the basis of assumptions of existence of dependence between electronic density on an amid proton and C-N bond's order in the C(O)-NH fragment and consequently also height of a barrier of rotation in the amid fragment, the scheme of estimation of difference in electronic density of NH proton at change of conformation in amid fragment was offered. The offered scheme based in using of constants of conformation balance.

By the methods of NMR spectroscopy was shown, that in reaction of endo-dicyclopentadiene with dichlorcarbene the product of connection is formed only on one of two double bonds. The structure of monoadduct of endo-dicyclopentadiene and dichlorcarbene as a product of connection on a double bond in fifth member cycle with trans-orientation of norbornene and cyclopropane framework was established.

**Keywords:** NMR spectroscopy, chemical shift, amides and hydrazides of carboxylic acids, polycyclic hydrocarbons