

УДК 535.34.083.2:538.56

ПАРАМАГНИТНЫЕ СДВИГАЮЩИЕ РЕАКТИВЫ В ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

И. Я. Слоним и А. Х. Булай

В статье рассмотрены физические основы и применение нового метода в ЯМР-спектроскопии — упрощения спектров с помощью парамагнитных сдвигающих реагентов (ПСР), представляющих собой комплексы лантанидов с дикетонами. Приведены данные по свойствам наиболее употребительных ПСР. Обсуждается механизм взаимодействия ПСР с органическим веществом (субстратом); зависимость сдвига сигналов от концентрации компонентов и температуры; равновесие в системе ПСР — субстрат; влияние природы функциональных групп субстрата и природы иона лантанида и лиганда в ПСР на величину сдвига в спектрах ЯМР; зависимость сдвига и ширины линий от геометрических факторов; влияние ПСР на константы спин-спинового взаимодействия. Кратко рассмотрено применение ПСР в ЯМР ^1H и других ядер. Приведена сводка соединений, спектры которых изучались в присутствии ПСР.

Библиография — 348 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1976
II. Парамагнитные сдвигающие реагенты, используемые в ЯМР-спектроскопии	1977
III. Влияние парамагнитных сдвигающих реагентов на спектры ЯМР	1978
IV. Применение парамагнитных сдвигающих реагентов в ЯМР-спектроскопии	1992

I. ВВЕДЕНИЕ

ЯМР-спектроскопия стала, по-видимому, наиболее мощным методом определения структуры органических соединений, в том числе полимеров и биополимеров. Однако информативность спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) существенно снижается из-за того, что протоны CH -, CH_2 - и CH_3 -групп, не имеющих рядом электроотрицательных атомов, дают сигналы с близкими значениями химических сдвигов в области 0,8—2,5 м.д. Весьма эффективным новым методом, позволяющим в ряде случаев полностью преодолеть затруднения, связанные с наложением сигналов, является применение ПСР.

Влияние парамагнетизма на характеристики ядерного резонанса было обнаружено вскоре после открытия явления ЯМР¹. Особенности ЯМР в парамагнитных системах детально изучены в ряде теоретических и экспериментальных работ (см. обзоры^{2—12}). Были сделаны удачные попытки использовать в качестве сдвигающих реагентов комплексы Ni^{2+} и Co^{2+} (см.^{13, 14} и др.), но широкого применения эти соединения не нашли. Решающим для развития метода оказался переход к производным лантанидов: комплексам европия^{15, 16}, празеодима¹⁷ и других лантанидов^{18—24} с дипивалонилметаном, комплексов с фторсодержащими²⁵ и с оптически-активными^{26—29} дикетонами.

Лантанидные ПСР — комплексы трехвалентных ионов Ln^{3+} с β -дикетонами являются льюисовыми кислотами. В растворе они образуют комплексы (аддукты) с органическими молекулами (субстратами), содержащими атомы с неподеленной парой электронов (O, N, S, P) и являющиеся льюисовыми основаниями. Под влиянием парамагнитного иона

линии в спектре ЯМР сдвигаются. Вследствие быстрого обмена между свободными и связанными в комплекс молекулами наблюдаемый спектр является средним между спектром свободного и связанного субстрата.

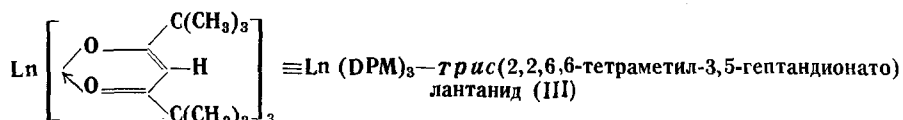
В обзоре будут изложены физические основы действия ПСР, обсуждено влияние различных факторов на спектр ЯМР системы субстрат — ПМР и кратко рассмотрено применение ПСР в органической химии и в химии полимеров.

II. ПАРАМАГНИТНЫЕ СДВИГАЮЩИЕ РЕАКТИВЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Из большого числа известных комплексных соединений лантанидов (только в работе²⁵ испытано несколько сот (!) препаратов) практически используются в качестве ПСР лишь немногие. Это объясняется тем, что ПСР должен удовлетворять ряду требований. Существенно важными являются такие свойства, как большая способность к координации с субстратами, магнитная анизотропия, большой объем лиганда (для фикса-

ТАБЛИЦА 1

Комплексы с дипивалоилметаном (синтез^{37,39,40}, свойства^{35,38,41,42})



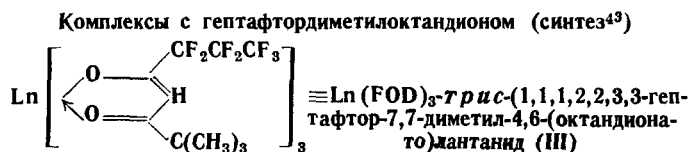
Лантанид	Цвет	Т. пл., °C	Магнитный момент, магнетоны Бора	Спектр ЯМР			
				без субстрата		в присутствии циклогексана	
				хим. сдвиг δ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, м.д.	ширина линии, гц	хим. сдвиг δ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, м.д.	ширина линии, гц
Pg	Светло-зеленый	222—224	3,7	0,6	40	2,8	2
Nd	Фиолетовый	215—218	3,7	0,8	16	2,1	10
Sm	Белый	196—199	2,0	1,08	7	1,2	6
Eu	Желтый	187—189	3,4	0,48	10	—0,5	5
Gd	Белый	182—184	7,6	0,9	1500	1,8	800
Tb	Белый	177—180	9,6	17,4	250	16,0	170
Dy	Белый	180—184	10,3	17,7	180	21,9	130
Ho	Желтовато-белый	180—183	10,0	5,30	180	7,3	180
Er	Розовый	179—181	9,3	—3,6	250	—6,2	70
Tm	Белый	172—174	7,2	12,8	400	15,2	240
Yb	Белый	167—169	4,3	—0,3	60	—1,9	20

ции взаимного расположения молекул субстрата и ПСР в аддукте), малое время электронной релаксации (для сохранения малой ширины линий в спектре). Необходимо также, чтобы вещество было достаточно устойчивым на воздухе, растворялось в органических растворителях и т. д.

Свойства ПСР — β -дикетонатов лантанидов приведены в табл. 1—3. В водных растворах возможно использование солей — хлоридов, хлоратов, в ацетоновых растворах — нитратов лантанидов^{30—34}.

Растворимость $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ при комнатной температуре по³⁵ составляет 200—300 мг/мл в CCl_4 ; 100 мг/мл в C_6D_6 ; 200—300 мг/мл в CDCl_3 . В присутствии полярного субстрата наблюдается³⁶ увеличение растворимости $\text{Eu}(\text{DPM})_3$. Растворимость $\text{Yb}(\text{DPM})_3$ выше, чем $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ³⁷, растворимость $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ также выше, чем у $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ — до 400 мг/мл

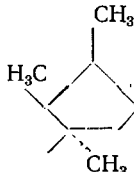
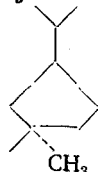
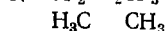
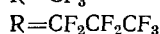
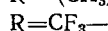
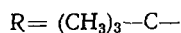
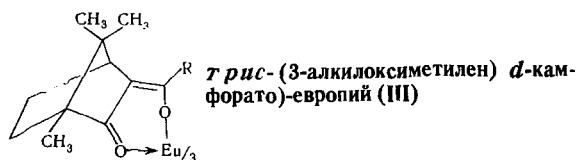
ТАБЛИЦА 2



Лантанид	Цвет	Т. пл., °С	
		безводный	моногидрат
Eu	Белый	205—212 (разл.)	59—67
Pg	Зеленый	218—225 (разл.)	218—225 (разл.)

ТАБЛИЦА 3

Оптически активные ПСР

(синтез см.²⁶)

(синтез см. 28, 44, 45)

(синтез см.²⁹)(синтез см.²⁷)

в CCl_4 ²⁵. Безводные комплексы $\text{Ln}(\text{DPM})_3$, $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ и $\text{Pg}(\text{FOD})_3$ сильно гигроскопичны^{25, 38}, поэтому их рекомендуется хранить в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом²⁵. Применяемые при работе с ПСР растворители следует особо тщательно высушивать и очищать от кислых примесей: хлороформ обрабатывают молекулярными ситами³⁵, CCl_4 выдерживают над NaOH и перегоняют⁴².

III. ВЛИЯНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ СДВИГАЮЩИХСЯ РЕАКТИВОВ НА СПЕКТРЫ ЯМР

1. Сдвиги сигналов в спектрах

Сдвиг сигнала ЯМР субстрата в присутствии лантанидных ПСР вызывается локальным магнитным полем, которое создается ионом в месте нахождения ядра. Большинство авторов считает, что главный вклад в сдвиг связан с так называемым «псевдоконтактным» (дипольным) взаимодействием, возникающим когда магнитная восприимчивость комплек-

са анизотропна — неодинакова в различных направлениях. При этом молекулярное движение не усредняет создаваемое лантанидом поле.

Для случая, когда скорость молекулярной реориентации велика сравнительно с выраженной в тех же единицах шириной линии ЯМР, но мала сравнительно со скоростью электронной релаксации, и комплекс имеет аксиальную симметрию, величина сдвига определяется выражением ⁴⁶⁻⁴⁹

$$\delta_i = -10^6 \cdot \frac{1}{3N_A} (\chi_{M\parallel} - \chi_{M\perp}) \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \quad (1)$$

где δ_i — сдвиг сигнала (в м. д.) для ядра i ; N_A — число Авогадро; $\chi_{M\parallel}$ и $\chi_{M\perp}$ — компоненты молярной магнитной восприимчивости по оси симметрии и перпендикулярно к ней; r_i — длина вектора \vec{r}_i между парамагнитным ионом и i -м ядром; θ_i — угол между \vec{r}_i и главной магнитной осью комплекса.

Магнитная восприимчивость зависит от электронной конфигурации парамагнитного иона, от поля лигандов и от температуры. Для ионов, магнитные свойства которых описываются законом Кюри, уравнения, выражающие величину псевдоконтактного сдвига через анизотропию g -фактора, были получены Мак Коннелом и Робертсоном ⁵⁰. Для ионов лантанидов, в особенности для Eu^{3+} , у которого основное состояние (терм 7F_0) диамагнитно, и парамагнетизм возникает лишь за счет возбужденного состояния 7F_1 (см. ⁵¹⁻⁵³), получаются более сложные выражения ^{49, 54-57}. Сравнение с экспериментом дает удовлетворительное согласие ^{48, 57}, хотя имеются затруднения, обусловленные тем, что значения магнитной восприимчивости, измеренные на монокристаллах ^{48, 58}, могут отличаться от магнитной восприимчивости молекул в растворе и, кроме того, магнитная восприимчивость может изменяться при координации ПСР с субстратом ^{38, 59, 60}. Преимущественно псевдоконтактная (дипольная) природа сдвига, вызываемого лантанидными ПСР, подтверждается также линейной зависимостью сдвига от геометрического множителя $(3 \cos^2 \theta_i - 1)/r_i^3$ (см. ниже), одинаковой величиной сдвига (в м. д.) в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ для ядер ^1H и ^{13}C ^{61, 62}, совпадением знака сдвига со знаком анизотропии g -фактора ¹⁹, постоянством отношений сдвигов, вызываемых $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ к сдвигам в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ для ряда соединений ⁶³.

Если спиновая плотность электрона парамагнитного иона делокализуется и по системе химических связей переносится на ядро, то наблюдается контактный сдвиг сигнала ЯМР ⁶⁴

$$\delta_i = -10^6 \cdot A_i \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{g\beta S(S+1)}{3kT} \quad (2)$$

где γ_e , γ_n — гиромагнитные отношения электрона и ядра; A_i — константа изотропного сверхтонкого электронно-ядерного взаимодействия; g — g -фактор; β — магнетон Бора; S — квантовое число спина электрона; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

В изменении спектров ЯМР в присутствии лантанидных ПСР контактный сдвиг, как правило, не играет большой роли. Наличие контактного взаимодействия учитывают лишь в некоторых случаях: для ядер, расположенных рядом с местом координации, например для протонов в геминальном положении к ОН-группе ^{66, 67}; для протонов ^{68, 69} и ядер углерода ⁷⁰ в сильных льюисовых основаниях с системой π -связей в присутствии ПСР, являющихся сильными льюисовыми кислотами, а также для ядер ^{14}N и ^{31}P .

Псевдоконтактное и контактное взаимодействие вызывает сдвиг сигналов в спектрах ЯМР только тех молекул субстрата, которые образуют аддукт с молекулами ПСР. Помимо этого, при введении парамагнитной добавки происходит большой общий сдвиг всего спектра ЯМР раствора в сторону сильного поля. Этот сдвиг вызывается изменением магнитной восприимчивости раствора⁷¹:

$$\delta_i = 10^6 \left[\chi - \chi_0 + \frac{\chi_0 (d_0 - d)}{m} \right] \frac{2\pi m}{3} \quad (3)$$

где χ , χ_0 — магнитные восприимчивости (на грамм) парамагнитного соединения и растворителя; d , d_0 — плотности раствора и растворителя; m — масса парамагнитного соединения в 1 мл раствора. Этот сдвиг надо учитывать только в случае применения внешнего стандарта. Сигнал внутреннего стандарта (тетраметилсилана) сдвигается вместе со всем спектром; поэтому отсчитанные от стандарта химические сдвиги не изменяются.

2. Зависимость сдвига от состава раствора

Величина сдвига сигналов δ в присутствии ПСР, в первом приближении, пропорциональна отношению молярной концентрации парамагнитного реактива C_P к концентрации субстрата C_S (рис. 1). Для сравнения сдвигов различных протонов предложено³⁶ указывать наклон прямых на графике $\delta = f(C_P/C_S)$, т. е. «удельный сдвиг» — величину сдвига, экстраполированную на отношение $C_P/C_S = 1$. Эту величину для $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ обозначают Δ_{Eu} . Так, например, в растворе *цис*-4-*трет*-бутилциклогексанола в CDCl_3 (рис. 1) для OH $\Delta_{\text{Eu}} = 78,7$ м. д.; для H_1 21,7 м. д.; для $(\text{CH}_3)_3\text{C}$

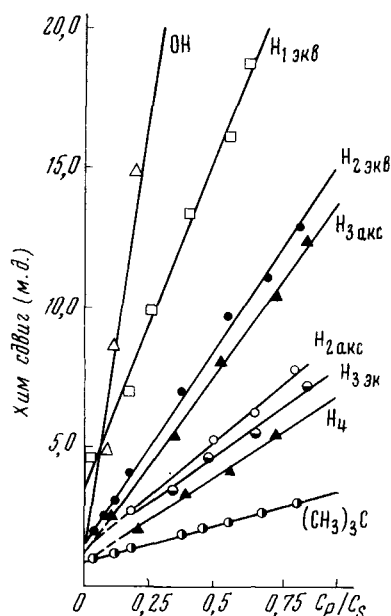
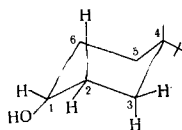


Рис. 1. Зависимость химического сдвига протонов *цис*-4-*трет*-бутилциклогексанола в присутствии



$\text{Eu}(\text{DPM})_3$ от отношения C_P/C_S (частота 100 МГц, комнатная температура, раствор в CDCl_3)³⁶

1,8 м. д. Значения удельных сдвигов Δ_{Eu} , Δ_{Pr} (для $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ и т. д. приведены во многих работах (см. обзоры⁷²⁻⁸⁰). Однако они не являются истинными константами; при изменении C_S в пределах 0,2—0,5 М изменение Δ_{Eu} достигает $\pm 15\%$; в растворах в C_6D_6 величины Δ_{Eu} для спиртов и аминов на 10% меньше, а в CDCl_3 — на 20—25% меньше, чем в CCl_4 ³⁵.

При отношении $C_P/C_S \gtrsim 0,6-0,8$ наблюдается отклонение от линейной зависимости $\delta = f(C_P/C_S)$, величина сдвига достигает предельного значения или даже уменьшается при дальнейшем прибавлении ПСР^{25, 81-84} (рис. 2). Такая зависимость сдвига от состава раствора обусловлена равновесием комплексообразования



где P — ПСР и S — субстрат. Константа комплексообразования

$$K = C_{PS} / (C_P - qC_{PS})^q (C_S - lC_{PS})^l \quad (5)$$

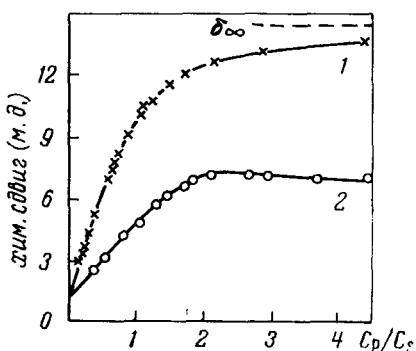
где C_{PS} — концентрация комплекса P_qS_l . Для случая быстрого обмена вызываемый ПСР сдвиг сигнала субстрата

$$\delta = l(C_{PS}/C_S) \delta_\infty \quad (6)$$

где δ_∞ — сдвиг связанного субстрата. При малых отношениях C_P/C_S практически весь ПСР в растворе связан с субстратом; когда C_P/C_S приближается к величине отношения g/l заметная доля ПСР остается вне связанной, и зависимость $\delta = f(C_P/C_S)$ отклоняется от линейной.

Значения параметров, характеризующих систему ПСР — субстрат (состав комплексов (q, l) , константа K и сдвиг связанного субстрата δ_∞), могут быть найдены по спектрам. Способы расчетов равновесия комплексообразования по спектрам ЯМР детально разработаны (см. например, обзоры⁸⁵⁻⁸⁸). Но в применении этих методов к растворам ПСР встречаются некоторые трудности. Варьирование отношений концентраций компонентов лимитируется со стороны больших концентраций — ограниченной растворимостью ПСР, и со стороны малых — большой чувствительностью к примесям, особенно к малым количествам воды. Осложняет расчеты также возможная димеризация комплексов в растворах^{25, 38, 89-92}.

Рис. 2. Зависимость химического сдвига сигналов в спектре ЯМР *трет.*-бутанола (кривая 1, $C_S = 0,0183$ M) и *трет.*-бутиламина (кривая 2, $C_S = 0,0130$ M) в присутствии $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ от отношения C_P/C_S . Кривая 1 проведена по расчету для $K = 280 \text{ M}^{-1}$ ⁸⁴



Состав комплексов. В трисдикетонных ион Ln^{3+} имеет координационное число 6. Он может присоединять до трех молекул лиганда, увеличивая координационное число до 9; аддукты $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ и других комплексов лантанидов с пиридином и другими субстратами, содержащие одну, две и три молекулы льюисова основания выделены в виде кристаллов^{41, 93, 94}. Для определения состава комплекса в растворе можно использовать метод непрерывных изменений⁹⁵. Из уравнения (6) следует, что

$$C_S \delta = C_{PS} l \delta_\infty \quad (7)$$

Если варьировать концентрации C_P и C_S , поддерживая постоянной их сумму, то на графике в координатах $C_S \delta = f[C_P / (C_P + C_S)]$ получается макси-

мум при $C_p/(C_p + C_s) = l/(q + l)$. Этим методом доказано⁸⁴, что в системе *трет.*-бутанол — $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ образуется комплекс 1:1, а в системе *трет.*-бутиламин — $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ два комплекса — 1:1 и 1:2. В комплексе 1:2 сдвиг сигнала меньше, чем в комплексе 1:1, что и приводит к парадоксальному явлению — уменьшению сдвига при прибавлении избытка ПСР (кривая 2 на рис. 2). Если обмен в растворе идет медленно, например в системе: дейтерированный $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ — диметилсульфоксид при температуре -80° , то получаются два отдельных сигнала — свободного и связанного субстрата; по площадям сигналов непосредственно⁹⁶ определяется состав комплекса 1:2. В работе⁹⁷ рассмотрен случай ступенчатого образования комплексов 1:2 и 1:1.

Иногда о составе комплекса можно судить по косвенным данным. Так, например, прибавление оптически активного (R)-N-метил-1-фенилэтиламина к раствору, содержащему $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ и рацемический 1-фенилэтиламин, приводит к расщеплению сигнала $\text{CH}-\text{NH}_2$ -протонов последнего²⁷. Очевидно, это возможно лишь при образовании с ПСР аддукта, содержащего сразу молекулы обоих аминов, например, состава 1:1:1.

ТАБЛИЦА 4

Константы образования комплексов ПСР с субстратами

№№ пп	ПСР	Субстрат	Раствори- тель	Температу- ра, $^\circ\text{C}$	K, M^{-1}	Ссылки на литературу
1	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	<i>Трет.</i> -Бутанол	CCl_4	комн.	280 ± 10	84
2	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	Изопропанол	CCl_4	32	97 ± 8	98
3	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	Тетрагидрофуран	CCl_4	32	57 ± 3	98
4	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	2-Бутанол	CCl_4	32	32 ± 3	98
5	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	Изопропилацетат	CCl_4	32	27 ± 3	98
6	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	Аллилацетат	CCl_4	32	26 ± 3	98
7	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	Холестерин	CCl_4	комн.	237	104
8	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	<i>n</i> -Пропиламин	CCl_4	То же	>100	105
9	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	Неопентанол	CCl_4	»	>100	105
10	$\text{Eu}(\text{FOD})_3$	Ацетон	CCl_4	»	12	106
11	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	<i>n</i> -Пропиламин	CDCl_3	»	$11,5-12,9$	99
12	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	То же	CDCl_3	»	34,2	105
13	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Неопентанол	CDCl_3	»	$6,2-6,5$	99
14	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	То же	CDCl_3	»	9,7	105
15	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Пропиофенон	CDCl_3	40	15,0	69
16	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Этилбензоат	CDCl_3	40	20,6	69
17	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	2-Фенилэтанол	CDCl_3	40	101	69
18	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	4-Метилпиридин	CDCl_3	40	140	69
19	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	2,4,6-Триметилпиридин	CDCl_3	40	10,8	69
20	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Триметилхолестанол	CDCl_3	комн.	61,5	107
21	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Метиладамантанол	CDCl_3	То же	250	89
22	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Пиридин	CDCl_3	27	97	108
23	$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Хинолин	CDCl_3	20	14	109
24	EuCl_3	Рибофуранозиладенин-монофосфат	D_2O	28	10 ± 2	30
25	HoCl_3	То же	D_2O	28	6 ± 2	30
26	EuCl_3	Рибофуранозилтимин-монофосфат	D_2O	28	17 ± 3	30

Константа комплексобразования K и предельный сдвиг δ_∞ . Эти величины можно получить подбором (с помощью ЭВМ) значений, при которых получается минимальное отклонение между измеренными сдвигами и кривой $\delta = f(C_P/C_S)$, рассчитанной совместным решением системы уравнений (5) и (6) (кривая 1 рис. 2). Хорошее согласие служит подтверждением принятого в расчете состава комплекса.

При малом отношении C_P/C_S образуется преимущественно комплекс 1:1 и из (5) и (6) при $C_P \ll C_S$ получаем

$$\frac{1}{\delta} = \frac{C_S}{\delta_\infty C_P} + \frac{1}{K\delta_\infty C_P} \quad (8)$$

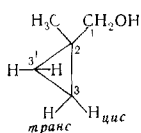
На графике в координатах $1/\delta = f(C_S)$ при $C_P = \text{const}$ получается прямая^{98, 99}; по наклону и пересечению с осью ординат можно определить параметры K и δ_∞ .

Имеющиеся в литературе величины K приведены в табл. 4. Вследствие указанных выше трудностей, их, по-видимому, нельзя считать вполне достоверными. Вероятно, более надежными могут быть относительные определения, основанные на конкуренции между субстратами¹⁰⁰ (см. ниже п. 7).

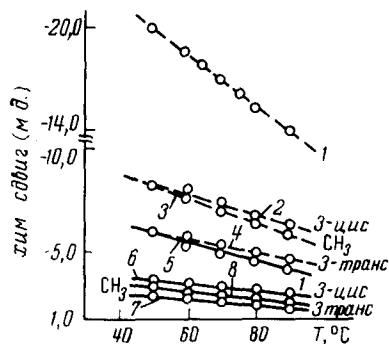
3. Зависимость сдвига от температуры

Сдвиг сигналов, вызываемый ПСР, уменьшается при нагревании. Такие наблюдения сделаны для многих систем, например для лентанола¹⁰¹, 2-гептанона⁴², полиметилметакрилата¹⁰², терпеноидов⁸¹ в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, для спиртов и аминов в присутствии оптически активного ПСР²⁹. Результаты количественных измерений немногочисленны и противоречивы. Томич¹⁰³ для системы метилциклопропилметанол нашел линейную зависимость сдвига от температуры в интервале 40—90°, при-

Рис. 3. Зависимость химического сдвига (в шкале δ) в спектре ЯМР 1-метилциклопропилметанола



танола (0,02 М раствор в CCl_4) в присутствии 0,09 М (1—4) и 0,05 М (5—8) $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ от температуры¹⁰³



чем наклон прямых $\delta = f(T)$ неодинаков для различных протонов и сильно возрастает при увеличении концентрации ПСР (рис. 3). В работе¹¹⁰ показано, что сдвиги в спектрах фурфурола, октанола и ряда винилалкилкетонов в интервале температур от -30 до $+60^\circ$ пропорциональны $T^{-1/2}$. По теории⁴⁹, если геометрия молекулы не зависит от температуры, псевдоконтактный сдвиг должен меняться пропорционально T^{-2} для всех ионов лантанидов, кроме Sm^{3+} и Eu^{3+} .

Для иона Sm^{3+} при температурах, близких к комнатной, должна наблюдаться зависимость от T^{-1} , а для иона Eu^{3+} — сильнее, чем T^{-1} , но сла-

бее, чем T^{-2} . Отклонения от теории, наблюдаемые не только для лантанидных ПСР, но и для комплексов переходных металлов¹¹¹, объясняются, в первую очередь, тем, что изменение температуры сильно влияет на равновесие между свободным и связанным в комплекс субстратом.

4. Зависимость сдвига от природы функциональной группы субстрата

Природа функциональной группы решающим образом влияет на величину сдвига, так как от нее зависят и величина константы комплексообразования и межатомные расстояния и углы, входящие в уравнение (1). Сравнение различных групп может быть сделано по величине удельного сдвига Δ_{Eu} (табл. 5).

Амидные группы связывают $Eu(DPM)_3$ в 4—5 раз сильнее, чем сложноэфирные¹¹², для замещенных амидов найдены¹¹³ значения, близкие к измеренным¹¹⁴ для сложных эфиров (в дальнейшем величины Δ_{Eu} указаны цифрами у формул веществ)



Трифторацетатные группы почти не координируют $Eu(DPM)_3$ ¹¹⁵. Большие сдвиги наблюдаются для оксимов^{116, 117}:

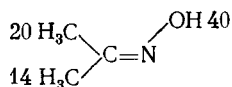
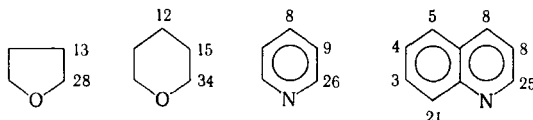


ТАБЛИЦА 5

Удельный сдвиг Δ_{Eu} для различных функциональных групп (0,2—0,5 М растворы в CCl_4 , комнатная температура³⁵)

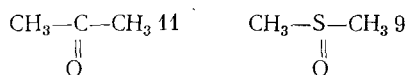
Функциональная группа (выделен протон, сигнал которого наблюдается)	м. д.	Функциональная группа (выделен протон, сигнал которого наблюдается)	м. д.
RCH_2NH_2	150	RCH_2CHO	11
RCH_2OH	100	$\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{R}^1$	10
RCH_2NH_2	30—40	$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	7
RCH_2OH	20—25	$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	6,5
RCH_2COR	10—17	RCH_2CN	3—7
RCH_2CHO	19		

и для кислородсодержащих^{114, 118} и азотсодержащих⁷⁹ циклов:

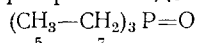


Для N-оксидов пиридина и хинолина значения Δ_{Eu} на 30—40% меньше,

чем для исходных гетероциклов¹¹⁹. Сдвиги в спектрах сульфоксидов того же порядка, как в кетонах^{114, 120}:

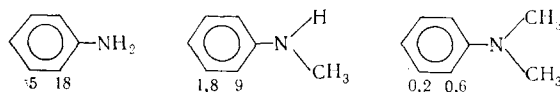


Тиокетальные группы $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ не связывают ПСР¹¹⁵. ПСР успешно применяются для сдвига сигналов в спектрах соединений с фосфорильными группами^{83, 121, 122}, например, фосфиноксидов



значения Δ_{Eu} уменьшаются в ряду: $\text{P}=\text{O} > \text{C}=\text{O}$ (амиды) $> \text{C}=\text{S}$ (тиоамиды) $> \text{P}=\text{S}$ ¹²¹. Нитрогруппы и фосфины слабо связывают ПСР; галогениды и двойные связи, по-видимому, не взаимодействуют с лантанидами ПСР³⁵.

У соединений с одинаковыми функциональными группами степень связывания ПСР зависит от основности и стерических препятствий. Эта закономерность хорошо прослеживается в ряду серусодержащих соединений¹²³ и для аминов¹²⁴ общей формулы $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$. Δ_{Eu} увеличивается в ряду $\text{X} \equiv \text{NO}_2 < \text{CN} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{H} < \text{F} < \text{OCH}_3$, медленно возрастаая с pK_a амина. Влияние стерических препятствий видно из сопоставления анилина и моно- и диметиланилина:



имеющих близкие значения pK_a . Аналогичные наблюдения сделаны и для других аминов¹²⁵ и для кетонов и спиртов¹²⁶. При наличии стерических препятствий координация $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ по гидроксильной группе может стать даже меньшей, чем по простой эфирной группе в той же молекуле¹²⁷. Чувствительность степени связывания ПСР к изменению основности функциональной группы настолько велика, что замена водорода на дейтерий в геминальном положении к ОН-группе заметно смещает сигналы в спектре («изотопный эффект») ^{128—131}.

5. Зависимость сдвига от природы ПСР

Знак и величина псевдоконтактного сдвига (для данного субстрата) определяется магнитной анизотропией (значением $\chi_{\text{M||}} - \chi_{\text{M\perp}}$) ПСР и прочностью координационной связи ПСР — субстрат. Знак ($\chi_{\text{M||}} - \chi_{\text{M\perp}}$) зависит, главным образом, от природы центрального иона лантанида в комплексе, а степень координации — от природы лиганда (дикетона). Зависимость сдвига от природы лантанида подробно изучена в ряду комплексов $\text{Ln}(\text{DPM})_3$ для спектров ЯМР ^1H ^{18, 20, 23, 24, 42, 132, 133} и для ЯМР ^{13}C ^{22, 61}. Сдвиг закономерно изменяется в ряду лантанидов (рис. 4)¹⁹. Комплексы лантанидов цериевой группы (Pr, Eu) дают меньшие по абсолютной величине сдвиги, чем иттриевой группы (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), но зато гораздо меньше уширяют линии (см. ниже).

Влияние лиганда можно проследить на комплексах Eu^{3+} с фторированными β-дикетонами^{25, 134}. С увеличением содержания фтора возрастает кислотность по Льюису (уменьшается pK_a) и параллельно возрастают сдвиги в спектрах ЯМР. Эта закономерность особенно заметна в спектрах субстратов, являющихся слабыми льюисовыми основаниями,

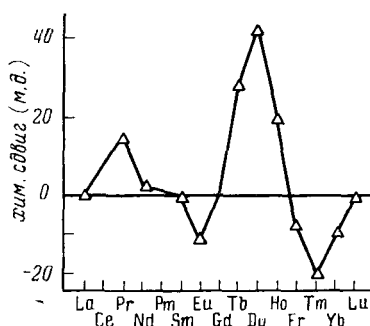


Рис. 4. Сдвиг сигнала протона H_1 в спектрах n -гексанола (0,8 М раствор в $CDCl_3$) под влиянием дипивалоилметанатных комплексов лантанидов $Ln(DPM)_3$ при отношении $C_P/C_S = 0,125$ ¹⁹

например, простых эфиров²⁵. Комплексы лантанидов с ацетилацетоном, дибензоилметаном и бензоилацетоном мало эффективны в качестве ПСР^{35, 128, 129, 135}. Это может быть связано с недостаточным объемом лиганда, либо с малой магнитной анизотропией комплекса, либо, наконец, с малой константой ассоциации комплекса с субстратом.

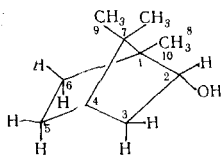
6. Зависимость сдвига от геометрических факторов

Зависимость псевдоконтактного сдвига от расстояния r_i от данного ядра до парамагнитного иона и от угла θ_i между вектором и осью комплекса, устанавливаемая уравнением (1) $\delta = \text{const} (3 \cos^2 \theta_i - 1)/r_i^3$ является чрезвычайно ценной для применения ПСР в практике ЯМР-спектроскопии. Именно использование этой зависимости позволяет сравнительно легко отнести сигналы в спектре молекулы известной структуры и, наоборот, если известно отнесение — получить информацию о геометрии молекулы.

Экспериментальные данные по зависимости $\delta = f(r, \theta)$ для «жестких» циклических молекул в ряде случаев хорошо описываются уравнением (1). Такие результаты получены, например, для системы борнеол — $Pg(DPM)_3$ в спектрах ЯМР 1H (табл. 6)¹³⁶ и ЯМР ^{13}C ,⁶¹ для бицикличес-

ТАБЛИЦА 6

Сравнение удельных сдвигов в спектре ΔP_g с геометрическим множителем для системы борнеол — $Pg(DPM)_3$ (комнатная температура, растворы в CCl_4 , 100 и 200 Мгц)¹³⁶



Протон	экзо-2H	экзо-3H	эндо-3H	4H	экзо-5H	эндо-5H	экзо-6H	эндо-6H	8CH ₃	9CH ₃	10CH ₃
ΔP_g	45,0	16,6	34,2	10,1	10,5	16,0	15,7	35,6	7,78	8,01	17,8
$C \text{const} (3 \cos^2 \theta_i - 1)/r_i^3$	49,0	15,8	30,2	9,84	11,0	16,1	16,0	38,7	7,84	7,88	16,5

ских простых эфиров¹³⁷ и азотсодержащих гетероциклов¹⁰⁹ в присутствии $Eu(DPM)_3$, для винилпиридина в присутствии дипивалоилметанатных комплексов ряда лантанидов¹⁹.

Важность зависящего от угла члена в (1) подтверждается тем, что сигналы ядер, для которых $\theta_i \approx 54^\circ$, например сигналы ароматических протонов *трет.*-бутилфенилциклогексанола¹³³ не сдвигаются при прибавлении $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, а при $\theta_i > 54^\circ$ наблюдается сдвиг сигналов в противоположную сторону: в сильное поле с $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ и в слабое — с $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ ^{139–144}.

Во многих работах были сделаны попытки построить зависимость сдвига от расстояния без учета углового члена, принимая, что $\delta_i = \text{const} \cdot r_i^{-n}$. При этом расстояние r_i измеряли не до иона лантанида, а до атома О или N, по которому координируется ПСР^{40, 36, 145–149}. Критический анализ, проведенный Рафальским¹⁵⁰ и Гудисмэном¹⁵¹, показал, что при этом получаются значения n от 0,2 до 3,6. Для практических целей рекомендуется¹⁵⁰ принимать $n=2$. Такой способ удобен тем, что для расчета не нужно знать положения иона лантанида в аддукте ПСР — субстрат, но способ должен применяться с большой осмотрительностью.

При определении расстояния r от ядра до иона лантанида можно использовать кристаллографические данные (см., например, ^{152, 153}), однако нет уверенности в том, что расстояния в растворе остаются такими же, как в кристалле. Некоторое осложнение может быть связано также с тем, что главная магнитная ось комплекса не обязательно совпадает с направлением связи лантанид — донорный атом¹⁵⁴. Если принять, что величина сдвига точно описывается уравнением (1), то можно определить положение лантанида по измеренным сдвигам. С помощью ЭВМ¹²⁷ или графическим методом¹⁵⁵ подбирают такие координаты иона Ln^{3+} , при которых отклонение от уравнения (1) минимально. Некоторые данные о расстояниях $\text{Ln}—\text{O}$ (или $\text{Ln}—\text{N}$) и углах $\text{C}—\text{O}—\text{Ln}$ и $(\text{C}—\text{N}—\text{Ln})$ приведены в табл. 7.

Заметное расхождение между результатами различных авторов объясняется, по-видимому, неточностью в измерениях сдвигов и в определении расстояний на моделях.

ТАБЛИЦА 7

Положение лантанидного иона в аддуктах ПСР — субстрат

ПСР	Субстрат	Расстояние, Å от Ln до атома О (N)	Угол $\text{C}—\text{O}—\text{Ln}$ ($\text{C}—\text{N}—\text{Ln}$)	Ссылки на литературу
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	4- <i>трет.</i> -бутилциклогексано́л	3–4	180–160	35
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Адамантан-2-он	3–4	180–160	35
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Хинолин	4,0	180	144
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Изохинолин	3,0	180	144
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Пиридин, хинолин	$4,0 \pm 0,4$	180	109
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	Пиридин	2,9	180	156
$\text{Pr}(\text{DPM})_3$	Борнеол	3,0	126	136
$\text{Yb}(\text{DPM})_3$	Винила́льдегиды	3,0	180	21
$\text{Yb}(\text{DPM})_3$	Пиридин	$3,0 \pm 0,3$	180	20

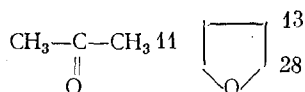
Для нежестких алифатических молекул межатомные расстояния усредняются по всем возможным конформациям. Точные расчеты зависимости $\delta = f(r, \theta)$ для этого случая затруднительны, наблюдается лишь постепенное уменьшение сдвига в цепи по мере удаления от донорной группы. Для нормальных алифатических спиртов, если принять сдвиг

Положение CH ₂ -группы	1	2	3	4	5	6	7
Сдвиг	1,00	0,58—0,60	0,40—0,42	0,20	0,12—0,14	0,08	0,02—0,05

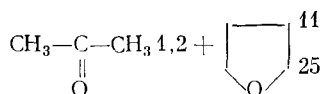
для CH₂ОН за единицу, для следующих CH₂-групп сдвиги равны ^{35, 157}. Для CH₃-групп сдвиг несколько меньше, чем для CH₂ в том же положении ¹⁰¹.

7. Вызываемый ПСР сдвиг при наличии нескольких функциональных групп

В растворе, содержащем ПСР, могут присутствовать функциональные группы нескольких типов. В простейшем случае они находятся в разных молекулах, т. е. имеется смесь двух или большего числа субстратов. При этом ПСР распределяется между субстратами в отношении, зависящем от прочности связывания реагента и концентрации компонентов, и соответственно изменяются сдвиги сигналов каждого субстрата. Так, например ¹¹⁴ для ацетона и тетрагидрофурана (ТГФ) найдены удельные сдвиги:



если же в растворе одновременно присутствуют в эквимолекулярных количествах оба вещества, то получаются значения:



т. е., для ацетона сдвиг уменьшается до 11% от исходного, а для ТГФ до 89%. Из этого можно сделать вывод, что ТГФ связывает Eu(DPM)₃ в 8 раз сильнее, чем ацетон.

Пусть в растворе находятся два субстрата S⁽¹⁾ и S⁽²⁾ и ПСР, образующий с ними комплексы PS⁽¹⁾ и PS⁽²⁾ состава 1:1. Тогда можно написать аналогичные уравнениям (5) и (6) выражения для констант комплексообразования K₁ и K₂ и сдвигов сигналов δ⁽¹⁾ и δ⁽²⁾, в которые войдут концентрации субстратов и комплекса и сдвиги связанных субстратов δ_∞⁽¹⁾ и δ_∞⁽²⁾. Исключая из этих уравнений концентрации, получаем:

$$\frac{1}{\delta^{(2)}} = \frac{1}{\delta^{(1)}} \frac{K_1 \delta_{\infty}^{(1)}}{K_2 \delta_{\infty}^{(2)}} + \frac{K_2 - K_1}{K_2 \delta_{\infty}^{(2)}} \quad (9)$$

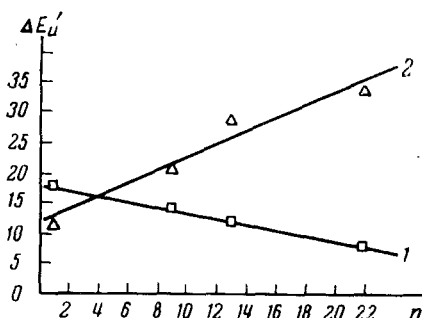
На графике в координатах 1/δ⁽²⁾ = f(1/δ⁽¹⁾) для растворов разного состава получается прямая с наклоном, равным K₁δ_∞⁽¹⁾/K₂δ_∞⁽²⁾, отсекающая на оси ординат отрезок (K₂ - K₁)/K₂δ_∞⁽²⁾. Если значения параметров K₁ и δ_∞⁽¹⁾ для одного вещества известны, то по этому графику можно определить параметры K₂ и δ_∞⁽²⁾ для второго вещества. Этот способ («мониторный» метод ¹⁰⁰) удобен тем, что не так чувствителен к влаге, как прямые методы.

Когда две функциональные группы находятся в одной молекуле, но на достаточном расстоянии друг от друга, чтобы между ними не было

взаимодействия, например в 3 и 17 положении в молекуле стероида^{66, 149}, остаются в силе эти же соотношения между координацией по месту обеих групп. Сдвиг сигналов в этом случае просто равен сумме сдвигов, вызываемых координацией по каждой группе в отдельности, и может быть рассчитан по аддитивной схеме численным¹⁴⁹ или графическим⁶⁶ методом. При большой разнице в константах комплексообразования двух групп конкуренция между ними приводит к тому, что по мере прибавления сдвигающего реактива вначале он связывается одной группой, а затем уже второй. Поэтому при малых концентрациях ПСР сильнее сдвигаются протоны, расположенные поблизости от первой функциональной группы, а при больших концентрациях — протоны рядом со второй группой. Сигналы на спектре «перегоняют» друг друга, на графике в координатах $\delta = f(C_r/C_s)$ прямые, отвечающие разным протонам, пересекаются^{122, 158}.

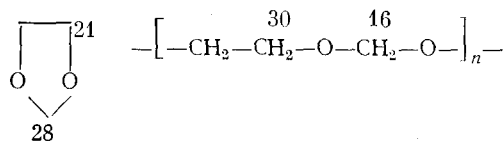
Более сложные соотношения наблюдаются, если числа групп каждого типа в молекуле неодинаковы, например для функциональных групп в середине и по концам молекулы полимера. Так¹⁵⁹, в ряду полиэтиленгликолей $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ по мере роста цепи увеличивается доля

Рис. 5. Зависимость удельного сдвига (ΔE_u) от степени полимеризации (n) для центральных (2) и концевых (1) CH_2 -групп полиэтиленгликолей (частота 60 МГц, комнатная температура, раствор в CCl_4)¹⁵⁹



$\text{Eu}(\text{DPM})_3$, координируемого у простых эфирных связей в центральных звеньях, и уменьшается координация у концевых гидроксильных групп; соответственно изменяются и значения ΔE_u (рис. 5). Изменения в распределении ПСР между разными функциональными группами наблюдаются и при нагревании раствора: группа, менее эффективная при комнатной температуре, может оказаться более эффективной при повышенной температуре¹⁶⁰.

Если две функциональные группы в молекуле субстрата близки друг к другу, то аддитивность сдвигов уже не соблюдается¹⁴⁶. Связывание ПСР и величина сдвига зависят от расстояния между группами, например, для *o*-диметоксibenзола оно значительно сильнее, чем для метанзамера¹³⁰. На сдвиг влияют также стереохимические эффекты. Так, например, в полидиоксолане в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ сильнее сдвигаются этоксильные протоны, а в мономере — формильные¹⁶¹:



По-видимому, при благоприятной конформации субстрат может взаимодействовать с ионом лантанида как бидентатный лиганд, образуя хелатные комплексы^{162, 163}.

8. Влияние ПСР на ширину линий в спектре

Существенным преимуществом лантанидных ПСР является то, что они, в отличие от комплексов переходных металлов с теми же лигандами¹⁶⁴, мало уширяют линии в спектре ЯМР: даже при сдвиге сигнала на несколько *м. д.* остается еще разрешенной мультиплетная структура.

Уширение линии ЯМР в присутствии парамагнитных ионов обусловлено ускорением релаксации ядерного спина, а также влиянием обмена между связанными и свободными молекулами субстрата. Основным фактором, определяющим ширину линии ЯМР субстрата, является время электронной релаксации T_{1e} иона лантанида. Для комплексов ионов с малыми временами T_{1e} (Eu^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}) можно ожидать малого уширения; ионы с большими значениями T_{1e} , например Gd^{3+} , должны давать большое уширение. Действительно, ширины линии $\Delta\nu_{\parallel}$ CH_3 -группы 2-пиколина в присутствии комплексов $\text{Ln}(\text{DPM})_3$ при одинаковых значениях $C_P/C_S=0,125$ равны¹⁹

Ln	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$\Delta\nu_{\parallel/2}$, <i>гц</i>	5,6	4,0	4,4	5,0	96	200	50	50	65	12

в присутствии $\text{Gd}(\text{DPM})_3$ уширение было настолько велико, что спектр снять не удалось.

Как правило, уширение линии тем больше, чем больше сдвиг. Поэтому, иногда характеризуют уширение величиной отношения $\Delta\nu_{\parallel}/\delta$. Так, например, в спектрах трет.-бутанола в присутствии комплексов $\text{Ln}(\text{DPM})_3$ найдено^{18, 24}:

Ln	Pr	Sm	Eu	Tb	Ho	Yb
$\Delta\nu_{\parallel/2}/\delta$	0,013—0,005	0,02	0,003	0,1	0,02	0,02

Для комплексов, имеющих анизотропный *g*-фактор и малое время T_{1e} (см. ¹⁶⁵) по теории^{109, 166, 167} времена релаксации ядер субстрата, связанного в комплекс T_{1M} и T_{2M} , определяются уравнением:

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{1}{T_{2M}} = \frac{2}{3} \gamma_n^2 \beta^2 S(S+1) \frac{1}{r^6} f(g_{\parallel}, g_{\perp}, \theta) T_{1e} + \\ + \frac{4}{9} \gamma_n \beta S(S+1) \frac{A}{2\pi} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} T_{1e} + \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{2\pi} \right)^2 T_{1e} \quad (10)$$

где $f(g_{\parallel}, g_{\perp}, \theta) = \frac{1}{3} (g_{\parallel}^2 - 2g_{\perp}^2) + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$, g_{\parallel} и g_{\perp} — компоненты *g*-тензора и остальные обозначения — как в (1) и (2). Первый член в (10) отвечает диполь-дипольному взаимодействию, второй — кросс-релаксации, третий — свертонковому взаимодействию. Доминирующим является дипольный вклад, так как в большинстве случаев в растворах $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ и органических соединениях величина константы свертонкового взаимодействия мала (соответственно мал вклад в сдвиг от контактного взаимодействия по уравнению (2)). Наблюдаемая ширина линии определяется временем поперечной релаксации $\Delta\nu_{\parallel} = 1/\pi T_2$. Для случая быстрого обмена между связанным и свободным субстратом согласно теории^{168, 169, 170}:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^0} + \frac{\sigma}{T_{1M}} \quad (11)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1-\sigma}{T_2^0} + \frac{\sigma}{T_{2M}} + \sigma(\sigma-1)^2 \tau_M (2\pi\delta_{\text{ос}})^2 \quad (12)$$

где T_1^0 и T_2^0 — времена релаксации в отсутствие ПСР; σ — доля субстрата, связанного с ПСР; τ_M — среднее время жизни молекулы субстрата в связанном состоянии. С помощью уравнений (11) и (12) можно по измеренным величинам времени спин-решеточной релаксации, ширины линии и сдвига определить τ_M . Для раствора хинолина в CCl_4 в присутствии $Eu(DPM)_3$ найдено¹⁰⁹, что наибольший вклад в уширение сигналов протонов 2H и 8H дает последний член в уравнении (12); для этой системы $\tau_M = 2 \cdot 10^{-7}$ сек. Сильная зависимость уширения линии и скорости спин-решеточной релаксации от геометрических факторов (в первом приближении эти величины пропорциональны r^{-6}) может быть использована для определения структуры^{13, 30, 109}.

9. Влияние ПСР на константы спин-спинового взаимодействия

Лантанидные ПСР мало влияют на величину констант спин-спиновой связи J между ядрами субстрата. Это позволяет определять значения J прямым измерением расщеплений в спектрах первого порядка, которые получаются после введения в раствор достаточного количества ПСР. Незменность констант спин-спинового взаимодействия подтверждена измерениями J_{H-H} в лактозах¹⁷¹, углеводах¹⁷², бициклических сложных эфирах¹⁵⁸, азотсодержащих гетероциклах¹⁷³, измерениями J_{Sn-H} в оловоорганических соединениях¹⁷⁴ и др.; для циклических спиртов обнаружено малое изменение J ¹⁷⁵.

В некоторых случаях наблюдается изменение J при прибавлении ПСР, которое не связано с парамагнетизмом и обусловлено влиянием комплексообразования на распределение электронной плотности в молекуле¹⁷⁶ или на конформационное равновесие (см. ниже).

Отмечено частичное снятие спин-спинового взаимодействия J_{23} и J_{24} в хинолине при больших концентрациях $Eu(DPM)_3$ ^{35, 109}. Это явление наблюдается также и в комплексах переходных металлов¹⁷⁷⁻¹⁸⁰. Оно аналогично развязке спинов при двойном резонансе и объясняется уменьшением времени релаксации ядер¹⁸¹.

10. Влияние ПСР на спектры ЯМР других ядер

При действии ПСР на спектры ^{13}C , ^{19}F наблюдаются те же закономерности, что в спектрах ЯМР 1H ⁶⁵. Можно отметить лишь две особенности. Во-первых, величина сдвига сигналов, определяемая уравнением (14), остается такой же, как и в спектрах ЯМР 1H . Но химические сдвиги других ядер намного больше, чем протонов. Поэтому изменение вида спектра не так разительно. Во-вторых, на спектры ЯМР других ядер сильно влияет изменение электронной структуры при образовании аддукта с ПСР. Поэтому в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{14}N в присутствии диамагнитного $La(DPM)_3$ наблюдается сдвиг сигналов, сопоставимый со сдвигом под влиянием парамагнитного $Eu(DPM)_3$ ^{22, 140}.

В ЯМР ^{13}C применяют ПСР главным образом для отнесения линий — по зависимости сдвига от расстояния $C-Ln$. Этим методом было проведено отнесение в спектрах спиртов¹⁸² и в сложных спектрах ЯМР ^{13}C природных соединений: холестерина¹⁸³, алкалоида пиперина¹⁴⁰, борнеола⁶¹ и изоборнеола⁶². По спектрам ЯМР ^{13}C производных циклопентана с добавкой $Eu(DPM)_3$ были идентифицированы стереоизомеры¹⁸⁴. Сдвиги в спектрах ЯМР в присутствии солей Eu^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} в водных растворах мононуклеотидов использовали для определения конформации³⁹. Увеличение расстояний между сигналами в спектре ЯМР 1H существенно

облегчает отнесение сигналов спектра ЯМР ^{13}C методом селективной развязки спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}^{31}$.

Применение ПСР в ЯМР ^{19}F ограничено, так как введение фтора в молекулу органического соединения уменьшает основность и ослабляет координацию лантанида. Перфторированные спирты и амины не координируют ПСР, для ароматических аминов найдены⁶⁵ такие же соотношения между сдвигами в орто- и в пара-положении, как и в спектрах ЯМР ^1H .

Ядра атомов ^{14}N и ^{31}P с неподеленной парой электронов могут взаимодействовать с ПСР по контактному механизму⁶⁵. Для ЯМР ^{14}N (как и для ^{19}F ⁶⁵) рекомендуется применять $\text{Dy}(\text{DPM})_3$ и $\text{Yb}(\text{DPM})_3$, но съемка спектров сильно затрудняется большим уширением линий^{22, 185}.

В ЯМР ^{31}P для сдвига сигналов использовали $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ в растворах в CDCl_3 ¹⁸⁶ и азотнокислые соли Eu^{3+} и Pr^{3+} в водных растворах³⁴.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ СДВИГАЮЩИХ РЕАКТИВОВ В ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

1. Упрощение спектров

Наиболее важным результатом использования ПСР в ЯМР-спектроскопии является поразительное упрощение спектров. Вызываемый ПСР сдвиг сигналов приводит к резкому увеличению отношения химического сдвига в константе спин-спинового взаимодействия J , что позволяет получить даже для сложных спиновых систем спектры первого порядка (рис. 6)³⁶.

2. Отнесение сигналов

Применение ПСР значительно облегчает отнесение сигналов в спектрах. При добавлении ПСР разделяются ранее перекрывавшиеся пики, что дает возможность относить сигналы протонов с помощью двойного резонанса и анализа констант спин-спинового взаимодействия. Но, главное, широко используется метод, основанный на зависимости сдвига от геометрических факторов. Так, например, из структуры *d*-камфоры

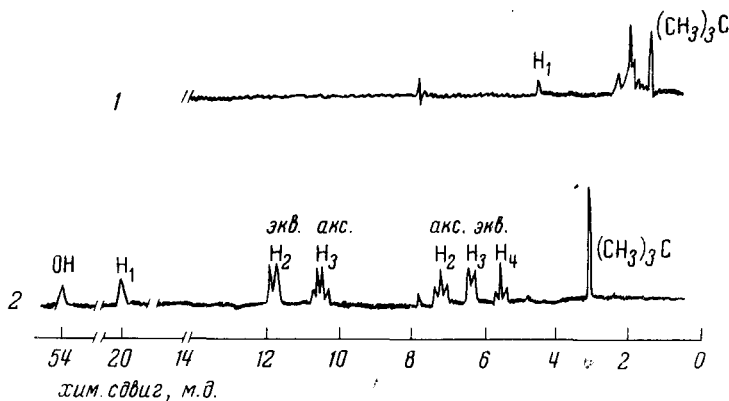
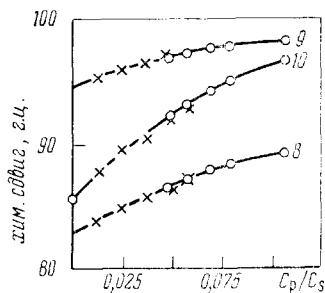


Рис. 6. Спектр ЯМР *цис*-4-*трет*-бутилциклогексанола: 1 — без ПСР; 2 — в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (частота 100 МГц раствор в CDCl_3 , $C_P/C_S=0,7$)³⁶

(рис. 7), видно, что расстояние метильных групп от кислорода кето-группы увеличивается в ряду $10\text{-CH}_3 < 8\text{-CH}_3 < 9\text{-CH}_3$. В таком же порядке

Рис. 7. Зависимость химических сдвигов CH_3 -групп *d*-камфоры в присутствии

$\text{Eu}(\text{DPM})_3 \cdot 2\text{Pr}$ от отношения C_P/C_S (частота 100 МГц, комнатная температура, раствор в CCl_4)¹⁸⁷

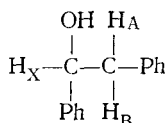


будут увеличиваться и расстояния CH_3 -групп от иона Eu^{3+} координированного по кето-группе. Поэтому сигналы CH_3 -групп, претерпевшие наибольший сдвиг в слабое поле при добавлении ПСР, относят к протонам 10-CH_3 , а наименее сдвигающиеся сигналы к протонам 9-CH_3 ¹⁸⁷. Аналогичным путем были отнесены сигналы в спектрах ЯМР 1,3-диметилциклогексиланамина¹⁴⁸, циклогексилпепириола¹⁸⁸ и многих других соединений.

3. Определение величин химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия

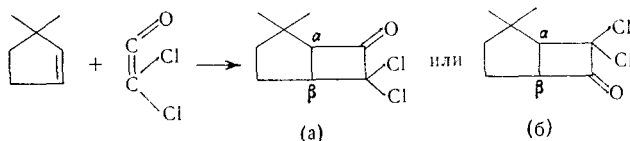
Экстраполяция прямых на графиках $\delta = f(C_P/C_S)$ к нулевой концентрации ПСР позволяет определить величины химических сдвигов для тех протонов субстрата, сигналы которых в отсутствие ПСР перекрываются^{36, 115, 172}. По спектрам ЯМР в присутствии ПСР можно получить ранее недоступные из-за наложения сигналов величины констант J ; например, в спектрах ЯМР производных пиразинов — константы связи между протонами CH_3 -группы и орто-пара- и мета-протонами кольца¹⁷³, в спектрах ЯМР фосфиноксидов — J_{PCH} и J_{PCHH} ⁸³.

Особенно интересна возможность определения величин $J_{\text{гем.}}$ диастереотопных протонов. Сигналы таких протонов в α - и даже в β -положении к асимметрическому атому углерода в присутствии ПСР четко разделяются^{35, 115}. Так, в спектре ЯМР 1,2-дифенилэтанола³⁵ алкильные протоны дают спектр типа A_2X , а при добавлении $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ получается спектр типа ABX , позволяющий определить J_{AB} .



4. Изучение строения и стереохимической структуры

Зависимость сдвига от геометрических факторов позволяет в ряде случаев однозначно определить структуру молекул. Так, например, продукты реакции 3,3-диметилциклопентена с дихлоркетеном в зависимости от направления присоединения могут иметь две структуры — (а) или (б)¹⁸⁹.



В спектре ЯМР продуктов реакции сигнал α -H дает дублет за счет взаимодействия с β -H, а β -H — мультиплет за счет взаимодействия с α -H и протонами пятичленного цикла. При добавлении Eu(DPM)_3 , который координируется по кислороду кето-группы, дублет α -H сдвигается в слабое поле в 1,5—2 раза больше, чем мультиплет β -H, что указывает на структуру типа (а). В работе¹⁹⁰ некоторое затруднение вызвало определение строения пентандиола, выделенного из технического фурилового спирта. Спектру ЯМР соединения (рис. 8) могут соответствовать две

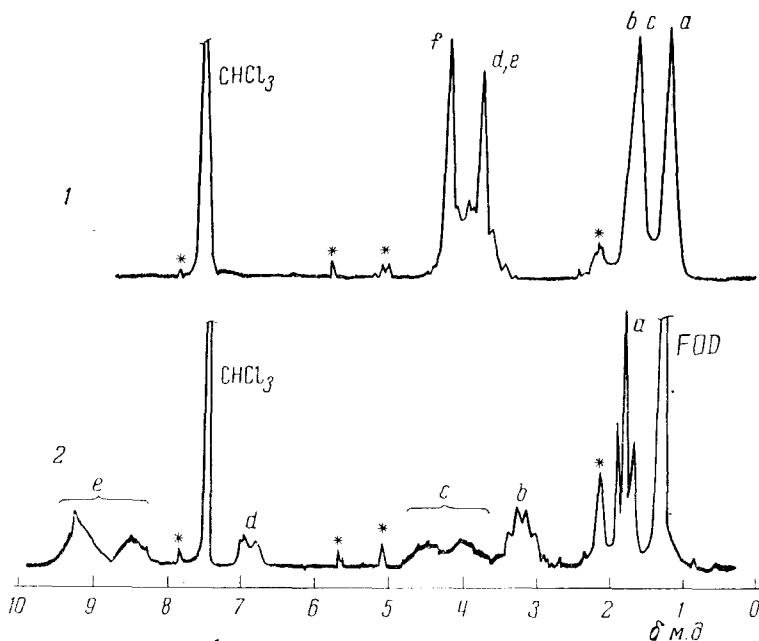
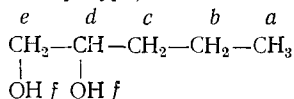


Рис. 8. Спектр ЯМР 1,2-пентандиола (раствор в CHCl_3 , 9 вес.%, 60 Мгц, комнатная температура): 1 — без ПСР; 2 — с Eu(FOD)_3

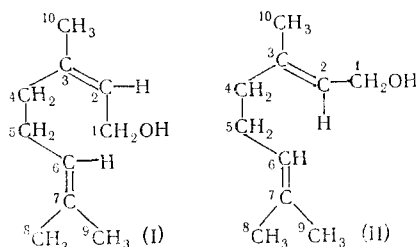


Отношение ПСР/пентандиол=1:3. Отнесение линий показано на спектре; звездочкой отмечены пики примесей и сателиты ^{13}C ¹⁹⁰

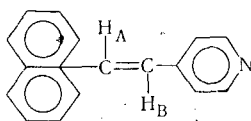
структуры (1,2- и 1,3-пентандиол). При съемке спектра в присутствии Eu(FOD)_3 сильно сдвинутый в слабое поле сигнал $\text{CH}_2 - \text{OH}$ -группы расщепляется на два пика (соответствующих двум диастереотопным протонам), а сигнал группы CH_2CH_3 не расщепляется. Это значит, что $\text{CH}_2 - \text{OH}$ -группа стоит в α -положении к $\text{CH}-\text{OH}$, т. е. однозначно доказывает структуру 1,2.

ПСР использовали для определения химической структуры полициклических кетонов¹⁹¹, бициклического ангидрида¹⁹² и др.

Широко используется ПСР и при идентификации геометрических изомеров. При съемке спектров нерола (I) и гераниола (II) в присутствии Eu(DPM)_3 оказалось¹⁹³, что величина сдвигов сигналов протонов нерола уменьшалась в ряду $\text{C}_4 > \text{C}_5 > \text{C}_{10}$, а сигналов протонов гераниола в ряду $\text{C}_{10} > \text{C}_4 > \text{C}_5$, что доказывает *цис*-конфигурацию нерола (I) и *транс*-конфигурацию гераниола (II):



В спектре ЯМР нафтилвинилпиридина



в присутствии Eu(DPM)_3 сигналы винильных протонов уже не перекрываются сигналами протонов нафталинового кольца и дают квадруплет типа АВ, что позволяет по величине J_{AB} определить *цис*- или *транс*-конфигурацию соединения¹⁹⁴.

Использование оптически активных ПСР (табл. 3) позволяет определять энантиомерную чистоту соединений, например: спиртов²³, сульфоксидов²⁹, аминов²⁶. На рис. 9 приведен спектр рацемического (смеси R и S изомеров) α -фенилэтиламина в присутствии *трис*-[3-*трет*-бутилоксиметил] *d*-камфората²⁶ европия²⁶. Замечательной особенностью этого спектра является значительная разница в величинах химических сдвигов соответствующих протонов R и S изомеров (от 0,07 м. д. для парапротонов ароматического кольца до 0,5 м. д. для CHNH_2). Сигналы R-изомера сдвигаются сильнее, чем S-изомера вследствие разницы в величине констант устойчивости комплексов R—ПСР и S—ПСР. Энантиомерный состав смеси определяется по отношению площадей сигналов. С помощью Eu(DPM)_3 были идентифицированы мезо- и рацемический бисфенилсульфонилметан¹⁹⁵.

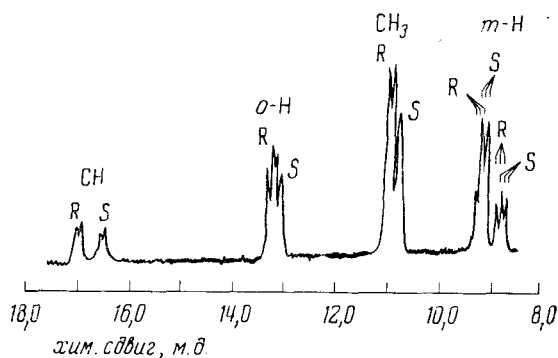
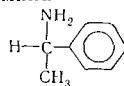


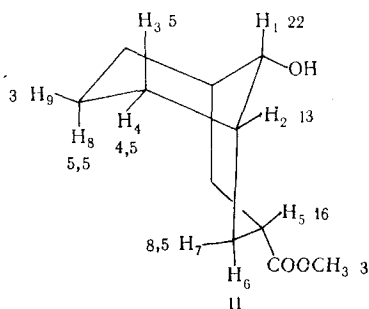
Рис. 9. Спектр ЯМР раствора смеси R и S изомеров α -фенилэтиламина



в CCl_4 в присутствии 0,15 М *трис*-[3-(*трет*-бутилоксиметил)-*d*-камфората] европия²⁶

5. Изучение конформации

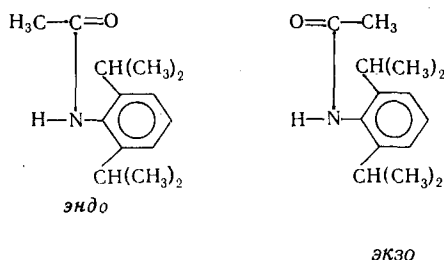
ПСР применяется для конформационного анализа гибких и жестких молекул и для идентификации поворотных изомеров. Анализ величин сдвигов сигналов протонов спектра ЯМР *цис*-9-оксибицикло [3, 3, 1] нонан-*эндо*-3-карбоксилата¹⁵⁸



снятого в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, показал, что при $C_p/C_s=0,3$ (когда ПСР координируется главным образом по гидроксильной группе) сигнал протона H_3 значительно сдвигается в слабое поле, что указывает на конформацию типа лодка — кресло.

С помощью ПСР изучалась конформация циклических кетонов¹⁹⁶, гризеофульвинов¹⁹⁷, мононуклеотидов³⁰, бициклических спиртов¹⁹⁸.

Следует иметь в виду, что образование комплекса ПСР — субстрат может иногда влиять на конформационное равновесие, например на равновесие между *экзо*- и *эндо*-формами замещенного амида¹⁴².



В отсутствие $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ соотношение изомеров *эндо/экзо* = $2/1$. При добавлении 0,1 М $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ соотношение поворотных изомеров меняется (*эндо/экзо* = $1/2$). Обнаружено было также влияние ПСР на конформационное равновесие других амидов^{133, 146}, равновесие кресло \rightleftharpoons кресло¹⁹⁹, равновесие между аномерами углеводов³¹.

6. Анализ смесей

С помощью ПСР возможны обнаружение примесей и анализ смесей веществ с перекрывающимися резонансными сигналами путем интегрирования отдельных пиков «растянутого» спектра. Этим методом проведено¹⁰¹ количественное определение содержания компонентов в двухкомпонентной смеси 2-метил-1-бутанола с 2-метил-2-бутанолом, в трехкомпонентной смеси *n*-пентанола, 2-пентанола и 3-пентанола и даже в шестикомпонентной смеси нормальных спиртов C_1-C_6 .

7. Изучение полимеров

ПСР используются для изучения стереохимического строения и последовательности распределения звеньев в полимерах. В спектре ЯМР полиметилметакрилата (ПММА) расщепляются сигналы протонов $\alpha\text{-CH}_3$ - и CH_2 -групп. В присутствии ПСР²⁰⁰ не только облегчается выделение сигналов протонов $\alpha\text{-CH}_3$ -групп в изотактических (*i*), синдиотак-

тических (*s*) и гетеротактических (*h*) триадах и сигналов протонов группы CH_2 в эритро-*mmm* и трео-*rrr* тетрадах, но и наблюдается расщепление сигнала протонов OCH_3 -групп на три пика, отвечающие *i*, *s* и *h*-триадам в цепи ПММА (рис. 10).

В работе¹⁰² для атактического ПММА, в отличие от работы²⁰⁰, в которой изучался изотактический ПММА, найдено, что величина сдвига для

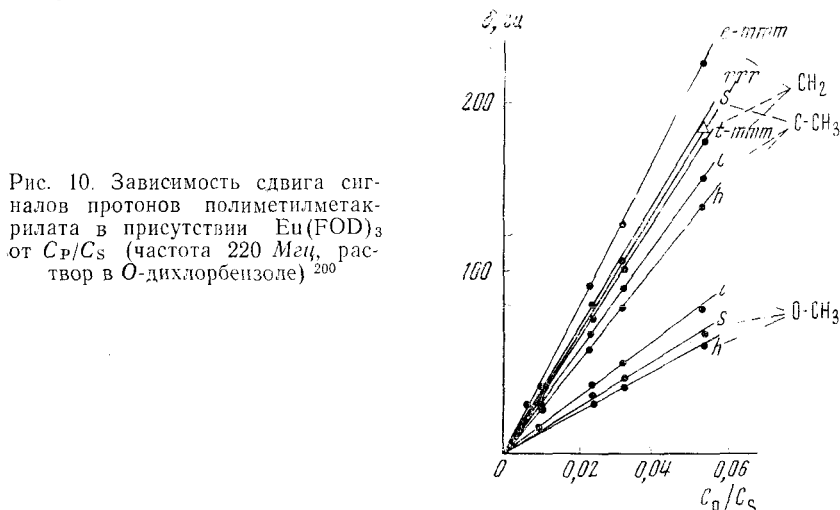


Рис. 10. Зависимость сдвига сигналов протонов полиметилметакрилата в присутствии $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ от C_P/C_S (частота 220 МГц, раствор в *o*-дихлорбензоле)²⁰⁰

сигналов протонов CH_3 -группы уменьшается в ряду $i\text{-CH}_3 > h\text{-CH}_3 > s\text{-CH}_3\text{-CH}_2$, а для сигналов протонов CH_3O -группы в ряду $i\text{-CH}_3\text{O} > h\text{-CH}_3\text{O} > s\text{-CH}_3\text{O}$, по-видимому, такое резкое расхождение результатов обусловлено влиянием тактичности на конформацию полимеров, а, следовательно, и на сдвиг, зависящий от геометрических факторов.

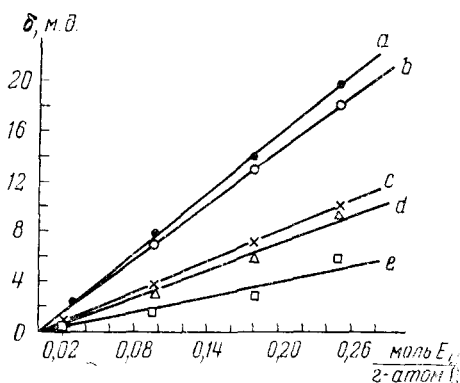


Рис. 11. Зависимость сдвига от отношения $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ /грамм-атом кислорода для различных групп соединения $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (частота 60 МГц, комнатная температура, раствор в CCl_4)¹⁵⁹

Расщепление сигнала протонов CH_2 -группы под влиянием ПСР на три пика, отвечающие *i*-, *s*- и *h*-триадам, наблюдалось также и для поливинилметилового эфира и полиоксипропилена^{201, 202}.

В спектре ЯМР сополимера триоксана с диоксаланом общей формулы $(-\text{OCH}_2)_x-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_y$ протоны этиленоксидной группы (Е) дают синглет, а протоны формальной группы (F) — три синглета, отвечающие последовательностям: EFE, EFF, FFF¹⁶¹. При добавлении к раствору $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ три сигнала протонов формальной группы сливаются в один, а пик протонов этиленоксидной группы расщепляется на три пика, которые соответствуют последовательностям: FEFEFEF + FEFEFFF; EFFEFFE + EFFEFFF; FFFEFFF.

Применение $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ позволяет определить последовательность остатков кислот в цепи сополиэфира терефталевой, изофталевой кислот и этиленгликоля²⁰³ (сигнал протонов этиленгликоля расщепляется на три пика).

Съемка спектров ЯМР глимов, олигомеров формальдегида и сополимеров формальдегида с диоксаланом в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ позволила дать сравнительную оценку основности крайних и центральных атомов кислорода¹⁵⁹, что важно для объяснения механизма реакции полимеризации. В спектрах ЯМР сополимеров формальдегида с диоксаланом $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{—OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{—})_n\text{OCH}_3$ сигналы метиленовых протонов при крайних атомах кислорода сдвигаются слабее, чем при центральных (угол наклона прямой a больше угла наклона прямой b и прямой c больше прямой d (рис. 11); очевидно основность атомов кислорода ослабевает от середины к концу цепи. В спектре олигомера формальдегида $\text{CH}_3\text{O}(\text{—CH}_2\text{O—})_n\text{CH}_3$ сигналы протонов OCH_2 -групп располагаются в тем более слабом поле, чем ближе группа к концу цепи, что указывает на большую координирующую способность (основность) крайних атомов кислорода. Аналогичные результаты получены и для глимов $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$.

Применение ПСР облегчает определение по концевым группам молекулярных весов полипропиленгликоля²⁰⁴ и полиэтиленгликолей¹⁵⁹. При добавлении $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ к полиэтиленгликолю разделяются сигналы концевых, предконцевых и центральных CH_2 -групп (рис. 12). Степень поли-

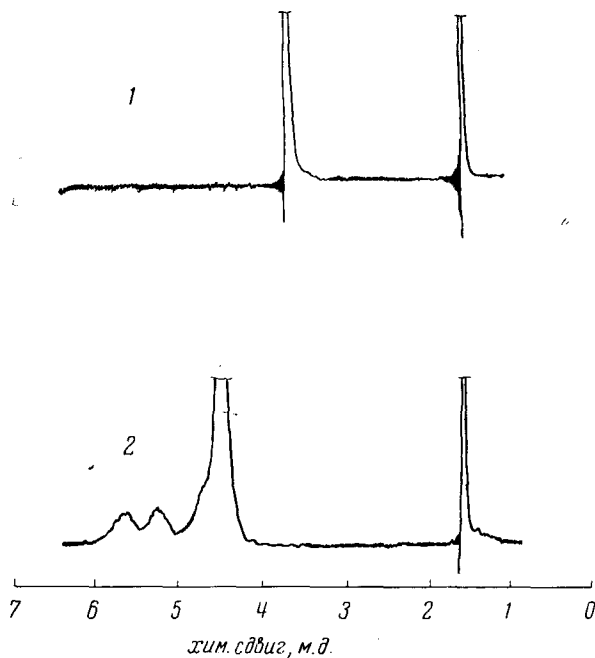


Рис. 12. Спектр ЯМР раствора полиэтиленгликоля ПЭГ-400 в CCl_4

1 — без ПСР; 2 — в присутствии $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (частота 60 МГц, комнатная температура, отношение $C_P/C_S=0,4$)

меризации вычисляют по отношению площадей сигналов концевых и центральных CH_2 -групп. Полученные значения молекулярных весов близки к паспортным.

Молекулярный вес по паспорту	400	600	1000
Молекулярный вес по спектру	370	550	986

8. Соединения, спектры которых изучались в присутствии ПСР

Спирты

Алифатические 16, 26, 28, 32, 84, 99, 101, 103, 105, 106, 128, 157, 182, 205—220.
Ароматические 35, 69, 214, 221, 222, 223.
Циклические 15, 23, 28, 36, 40, 61, 66, 87, 104, 107, 128, 141, 143, 145, 147, 175, 183, 184, 188, 193, 198, 205, 216, 218, 224—260.

Кетоны

Алифатические 33, 100, 106, 110, 161, 219, 220.
Ароматические 69, 240, 261.
Циклические 66, 89, 97, 110, 126, 127, 132, 160, 176, 189, 191, 196, 197, 215, 229, 232, 235, 237, 239, 240, 250, 252, 262—274.

Простые и сложные эфиры

69, 100, 106, 117, 131, 137, 141, 149, 161, 163, 171, 184, 200, 201, 203, 204, 206, 211, 223, 234, 242, 250, 252, 264, 275—294.

Углеводы

23, 31, 203, 259, 290, 295—300.

Другие кислородосодержащие соединения

20, 21, 32, 33, 97, 110, 112, 118, 140, 160, 192, 198, 218, 240, 263, 267, 281, 289, 292, 293, 301—310.

Амины

Алифатические 20, 26, 32, 99, 105, 125, 220, 303, 311—313.
Ароматические 20, 124, 125, 259, 314.
Циклические 20, 82, 148, 315—319.

Азотсодержащие гетероциклы

20, 48, 69, 70, 84, 92, 109, 119, 140, 144, 150, 164, 178, 194, 238, 267, 268, 279, 301, 305, 317, 320—326.

Амиды

301, 327—335.

Другие азотсодержащие соединения

117, 142, 220, 301, 336—339.

Серусодержащие соединения

96, 114, 123, 195, 196, 243, 272, 285, 301, 306, 308, 340—346.

Фосфоросодержащие соединения

31, 34, 83, 121, 122, 186, 199, 219, 302, 345, 347.

Полимеры

102, 106, 159, 161, 200, 201—204, 288, 348.

* * *

ПСР резко увеличивает возможности ЯМР-спектроскопии. В некоторых случаях информация, получаемая из спектра ЯМР, снятого на частоте 60 Мгц с добавкой Eu(DPM)₃ больше, чем может дать спектр без ПСР на частоте 220 Мгц¹⁷³. Можно ожидать, что синтез новых ПСР, в частности обладающих избирательным действием по отношению к определенным функциональным группам и пригодных для применения в полярных растворителях, а также детальное физико-химическое исследование систем ПСР — субстрат — растворитель позволит еще больше расширить область применения этого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
2. Д. Р. Итон, В. Д. Филлипс, *Ж. структ. химии*, **9**, 153 (1968).
3. А. Л. Бучаченко, Н. А. Сысоева, *Усп. химии*, **37**, 1852 (1968).
4. M. Bose, *Progress in NMR Spectroscopy*, **4**, 335 (1969).
5. E. Boer, H. van Willigen, *Там же*, **2**, 111 (1967).
6. H. J. Keller, *NMR Basic Princ. and Progr.*, **2**, 889 (1970).
7. H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *Angew. Chem.*, **82**, 227 (1970).
8. K. E. Schwarzhans, *Там же*, **82**, 975 (1970).
9. P. Y. McCarthy, *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*, N. Y., John Wiley, 1968, стр. 309.
10. G. A. Webb, *Ann. Reports on NMR Spectroscopy*, **3**, 211 (1970).
11. J. W. Dawson, L. M. Venanzi, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **32**, 304 (1970).
12. D. E. Leyden, *Critical Rev. Anal. Chem.*, **2**, 383 (1971).
13. E. E. Zaev, V. K. Voronov, M. S. Shvartsberg, S. T. Vasilewsky, Y. N. Molin, I. H. Kotljarewsky, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 617.
14. R. H. Holm, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 307 (1969).
15. C. C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5160 (1969).
16. J. K. M. Sanders, D. H. Williams, *Chem. Commun.*, **1970**, 422.
17. J. Briggs, G. H. Frost, F. A. Hart, G. P. Moss, M. L. Staniford, *Там же*, **1970**, 749.
18. D. R. Crump, J. K. M. Sanders, D. H. Williams, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 4419.
19. W. Horrocks, I. P. Sipe, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6800 (1971).
20. C. Beaute, Z. W. Wolkowski, N. Thoai, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 817.
21. C. Beaute, Z. W. Wolkowski, J. P. Merda, D. Lelandais, *Там же*, **1971**, 2473.
22. M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, Z. W. Wolkowski, *Chem. Commun.*, **1971**, 1573.
23. P. Girard, H. Kagan, S. David, *Tetrahedron*, **27**, 5911 (1971).
24. L. Tomic, Z. Mojerski, H. Tomic, D. E. Sunko, *Croat chem. acta*, **43**, 267 (1971).
25. R. E. Rondeau, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1522 (1971).
26. G. M. Whitesides, D. W. Lewis, *Там же*, **92**, 6979 (1970).
27. G. M. Whitesides, D. W. Lewis, *Там же*, **93**, 5914 (1971).
28. H. L. Goering, J. V. Eikenberry, G. S. Koerner, *Там же*, **93**, 5913 (1971).
29. R. R. Fraser, M. A. Petit, J. K. Saunders, *Chem. Commun.*, **1971**, 1450.
30. C. D. Barry, A. C. T. North, J. A. Clasel, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, *Nature*, **232**, 236 (1971).
31. B. Birsdall, J. Feeney, J. A. Classel, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, *Chem. commun.*, **1971**, 1473.
32. F. A. Hart, G. P. Moss, M. L. Staniford, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3389.
33. C. Reyes-Zamora, C. S. Tsai, *Chem. Commun.*, **1971**, 1047.
34. J. K. M. Sanders, D. H. Williams, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2813.
35. J. K. M. Sanders, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 641 (1971).
36. P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis, E. Wenkert, *там же*, **92**, 5734 (1970).
37. K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *Inorganic Syntheses*, **11**, 94 (1968).
38. M. K. Archer, D. S. Fell, R. W. Yotham, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 1135 (1971).
39. K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5254 (1965).
40. J. Paasivirta, *Suomen Kem.*, **44**, B131 (1971).
41. J. Selbin, N. Ahmad, N. Bhacca, *Inorg. Chem.*, **10**, 1383 (1971).
42. N. Ahmad, N. S. Bhacca, J. Selbin, J. D. Wander, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2564 (1971).
43. C. S. Springer, D. W. Meek, R. E. Sievers, *Inorg. Chem.*, **6**, 1105 (1967).
44. V. Schurig, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3927.
45. J. Campbell, *Aldrichim acta*, **5**, 29 (1972).
46. W. De W. Horrocks, R. H. Fischer, J. R. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2436 (1966).
47. W. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **9**, 690 (1970).
48. W. Horrocks, J. P. Sipe, *Science*, **177**, 994 (1972).
49. B. Bleaney, *J. Magn. Reson.*, **8**, 91 (1972).
50. H. M. McConnell, R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1361 (1958).
51. J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, 1965.
52. S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4928 (1971).

53. U. Sakaguchi, M. Kunugi, T. Fukumi, S. Tadokoro, A. Yamasaki, S. Fujiwara, *Chem. Letters*, **1972**, 177.
54. J. P. Jesson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 579 (1967).
55. B. R. McGarvey, там же, **53**, 86 (1970).
56. R. J. Kurland, B. R. McGarvey, *J. Magn. Reson.*, **2**, 286 (1970).
57. B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 791.
58. W. De. W. мл. Horrocks, D. Hall, *Inorg. Chem.*, **10**, 2368 (1971).
59. I. M. Walker, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6951 (1968).
60. I. M. Walker, L. Rosenthal, M. S. Quereschi, *Inorg. Chem.*, **10**, 2463 (1971).
61. J. Briggs, F. A. Hart, G. P. Moss, E. W. Randall, *Chem. Commun.*, **1971**, 364.
62. O. A. Gansow, N. R. Willcott, R. E. Lenkinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4295 (1971).
63. P. Kristiansen, T. Ledaal, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4457.
64. H. M. McConnell, D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **28**, 107 (1958).
65. Z. W. Wolkowski, C. Beaute, R. Jantzen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 619.
66. C. Hinckley, M. R. Klots, T. Patell, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2417 (1971).
67. G. H. Wahl, M. R. Peterson, *Chem. Commun.*, **1970**, 1167.
68. B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. McAedle, J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 535.
69. R. K. Mackie, T. M. Shepherd, *Org. Magn. Reson.*, **4**, 557 (1972).
70. A. A. Chalmers, K. Gr. R. Pachler, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 4033.
71. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2003.
72. J. Grandjean, *Ind. Chem. Belge*, **37**, 220 (1972).
73. K. Tori, *Chem. Ind. (Japan)*, **22**, 1408 (1971).
74. J. Barciszewski, A. J. Rafalski, *Wiad. Chem.*, **26**, 377 (1972).
75. J. P. Begue, *Bull. Soc. Chim. France*, **1972**, 2073.
76. M. Holik, *Chem. listy*, **66**, 449 (1972).
77. R. Ammon, R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, **84**, 737 (1972).
78. I. H. Sadler, *Ann. Repts. Progr. Chem.*, **B68**, 18 (1971).
79. J. K. M. Sanders, D. H. Williams, *Nature*, **240**, 385 (1972).
80. F. Lefevre, M. L. Martin, *Org. Magn. Reson.*, **4**, 737 (1972).
81. D. C. Buckley, G. H. Green, E. Ritchie, W. C. Taylor, *Chem. a. Ind.*, **1971**, 298.
82. H. van Brederode, W. G. B. Huycmans, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1695.
83. B. D. Cuddy, K. Treon, B. J. Walker, Там же, **1971**, 4433.
84. R. Roth, M. Grosse, D. Rewicki, Там же, **1972**, 435.
85. В. А. Щербаков, Спектроскопический метод в химии комплексных соединений, «Химия», М., 1964.
86. R. Foster, C. A. Fyfe, *Progr. NMR Spectrosc.*, **4**, 1 (1969).
87. R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, Acad. Press, N. Y., 1969.
88. J. C. Davis, K. K. Deb, *Adv. in magnetic Resonance*, **4**, 201 (1970).
89. J. K. M. Sanders, S. W. Hanson, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5325 (1972).
90. B. Feibush, M. F. Richardson, R. E. Sievers, C. S. Jr. Springer, там же, **94**, 6717 (1972).
91. J. F. Desreux, L. F. Fox, C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **44**, 2217 (1972).
92. J. S. Ghoti, F. A. Hart, G. P. Moss, M. H. Staniford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 113.
93. C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1081 (1965).
94. R. G. Charles, R. C. Ohlman, *Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 119 (1965).
95. Г. Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах, «Химия», М., 1964.
96. D. F. Evans, M. Wyatt, *J. Chem. Soc.*, **1972**, 312.
97. B. L. Shapiro, M. D. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8185 (1972).
98. D. R. Kesley, Там же, **94**, 1764 (1972).
99. I. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall, A. G. Marshall, *Chem. Commun.*, **1971**, 1281.
100. D. E. Williams, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1345.
101. D. L. Rabenstein, *Anal. Chem.*, **43**, 1599 (1971).
102. A. R. Katritzky, A. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1765.
103. L. Tomic, Z. Majerski, M. Tomic, D. E. Sunko, *Chem. Commun.*, **1971**, 719.
104. T. A. Wittstruck, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5130 (1972).
105. I. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall, A. G. Marshall, *Canad. J. Chem.*, **50**, 2119 (1972).
106. L. Goldberg, W. M. Ritchey, *Spectrosc. Letters*, **5**, 201 (1972).
107. J. Bouquant, J. Chuche, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 2337.

108. M. Huber, J. Seelig, *Helv. chim. acta*, **55**, 135 (1972).
109. J. Reuben, J. S. Jr. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2789 (1972).
110. C. Beaute, S. Cornuel, D. Lelandaes, N. Thoai, Z. W. Wolkowski, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1099.
111. W. D. Perry, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2183 (1971).
112. R. F. Butterworth, A. G. Pernet, S. Hanessian, *Canad. J. Chem.*, **49**, 931 (1971).
113. L. R. Isbrandt, M. F. Rogers, *Chem. Commun.*, **1971**, 1378.
114. H. Hart, E. M. Love, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 625.
115. D. R. Crump, J. K. M. Sanders, D. H. Williams, Там же, **1970**, 4949.
116. K. D. Berlin, S. Rengaraga, *J. Org. Chem.*, **36**, 2912 (1971).
117. Z. W. Wolkowski, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 825.
118. F. Lafuma, G. Quivoron, *C. r.*, **C272**, 2020 (1971).
119. R. A. Fletton, G. F. Green, J. E. Page, *Chem. a. Ind.*, **1972**, 167.
120. K. K. Anderson, J. J. Uebel, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 5253.
121. T. M. Ward, I. L. Allcox, G. H. Jr. Wahl, Там же, **1971**, 4421.
122. J. Kashman, O. Awerbouch, *Tetrahedron*, **27**, 5593 (1971).
123. I. Nielsen, A. Kjaer, *Acta chem. Scand.*, **26**, 852 (1972).
124. L. Ernst, A. Mannschreck, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3023.
125. H. Burzyska, J. Dabrowski, A. Krowczynski, *Bull. Acad. Pol. sci.*, **19**, 587 (1971).
126. C. P. Casey, R. A. Boggs, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2455.
127. S. S. Farid, A. Ateya, M. Maggio, *Chem. Commun.*, **1971**, 1285.
128. C. C. Hinckley, W. A. Boyd, G. V. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 879.
129. G. V. Smith, W. A. Boyd, C. C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6319 (1971).
130. A. M. Grotens, J. Smid, E. de Boer, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4863.
131. A. M. Grotens, C. W. Helbers, E. de Boer, Там же, **1972**, 2067.
132. D. Belanger, C. Freppel, D. Tizane, J. C. Richer, *Chem. Commun.*, **1971**, 266.
133. C. Beaute, Z. W. Wolkowski, N. Thoai, Там же, **1971**, 700.
134. H. E. Francis, W. F. Wagner, *Org. Magn. Reson.*, **4**, 189 (1972).
135. R. D. Green, S. P. Sinka, *Spectrosc. Letters*, **4**, 411 (1971).
136. J. Briggs, F. A. Hart, G. P. Moss, *Chem. Commun.*, **1970**, 1506.
137. R. Caple, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4413.
138. N. S. Bhacca, I. D. Wander, *Chem. Commun.*, **1971**, 1505.
139. P. H. Mozzocchi, H. J. Tamburin, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1819.
140. E. Wenkert, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, R. B. Lewis, F. M. Schell, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6271 (1971).
141. M. R. Willcott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke, G. Schröder, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1579.
142. T. H. Siddall, *Chem. Commun.*, **1971**, 452.
143. B. L. Shapiro, J. R. Hlubucek, C. R. Sullivan, L. F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 328 (1971).
144. H. Huber, C. Pascual, *Helv. chem. acta*, **54**, 913 (1971).
145. A. F. Cockerill, D. M. Rackham, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 5149.
146. A. F. Cockerill, D. M. Rackham, Там же, **1970**, 5153.
147. J. Paasivirta, P. J. Malkonen, *Suomen kem.*, **44**, B283 (1971).
148. L. Ernst, *Chem-Ztg.* **95**, 325 (1971).
149. A. Ius, Gr. Vecchio, Gr. Carrea, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1543.
150. A. J. Rafalski, Y. Barciszewski, M. Wiewcorowski, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2829.
151. J. Goodisman, R. S. Matthews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 127.
152. G. H. Frost, F. A. Hart, C. Heath, H. B. Hursthouse, *Chem. Commun.*, **1969**, 1421.
153. W. D. Horrocks, J. P. Sipe, J. R. Luber, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5258 (1971).
154. C. L. Honeybourne, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1095.
155. M. R. Willcott, R. E. Lenkinski, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1742 (1972).
156. W. L. F. Armarego, T. Y. Batterhom, J. R. Kershaw, *Org. Magn. Reson.*, **3**, 575 (1971).
157. F. J. Smentowski, R. Stipanovic, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **49**, 48 (1972).
158. I. Fleming, S. W. Honsen, K. M. Sanders, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3733.
159. А. Х. Булай, А. Г. Грузнов, Я. Г. Урман, Л. М. Романов, И. Я. Слоним, *Высокомолекуляр. соед.* (в печати).
160. R. D. Bennet, R. E. Schuster, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 673.
161. D. Fleischer, R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, **152**, 311 (1972).
162. S. B. Tjan, F. R. Wisser, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2833.
163. H. D. Scharf, M.-H. Feilen, Там же, **1971**, 2745.

164. R. M. Claramunt, J. Elguero, R. Jacgmer, *Org. Magn. Res.*, **3**, 595 (1971).
165. F. A. Hart, J. E. Newbery, D. Schaw, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 3585 (1970).
166. N. Bloembergen, L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.*, **34**, 842 (1961).
167. H. Sternlicht, Там же, **42**, 2250 (1965).
168. Z. Luz, S. Meiboom, Там же, **40**, 2686 (1964).
169. J. Reuben, D. Fait, Там же, **51**, 4918 (1969).
170. J. S. Leigh, *J. Magn. Reson.*, **4**, 308 (1971).
171. F. F. Carroll, J. J. Blackwell, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 4173.
172. I. Armitage, J. Hall, *Chem. a. Ind.*, **1970**, 1537.
173. A. F. Bramwell, G. Riezeboog, R. D. Wells, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2489.
174. M. Gielen, N. Goffin, J. Topart, *J. Org. Metal. Chem.*, **32**, 38 (1971).
175. T. B. Patrick, P. H. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6230 (1972).
176. B. L. Shapiro, M. D. Jr. Johnston, R. L. R. Towns, Там же, **94**, 4381 (1972).
177. E. Gillies, M. C. Baird, *Chem. Phys. Letters*, **7**, 451 (1970).
178. M. Kainosho, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3516 (1969).
179. R. Engel, *J. Chem. Soc.*, **1971**, C, 3554.
180. R. Engel, J. Nathan, Там же, **1971**, C, 3844.
181. L. S. Frankel, *J. Chem. Phys.*, **50**, 943 (1969).
182. I. Armitage, J. R. Campbell, H. D. Hall, *Canad. J. Chem.*, **50**, 2139 (1972).
183. W. B. Smith, *J. Magn. Reson.*, **6**, 256 (1972).
184. M. Christl, H. J. Reich, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3463 (1971).
185. M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Jamszewski, Z. W. Wolkowski, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1653.
186. R. C. Taylor, D. B. Walters, Там же, **1972**, 63.
187. C. C. Hinckley, *J. Org. Chem.*, **35**, 2834 (1970).
188. R. Ammon, R. D. Fischer, *Chem. Ber.*, **104**, 1072 (1971).
189. R. M. Cory, A. Hassner, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1245.
190. П. А. Мошкин, Е. А. Преображенская, Б. Б. Березина, И. Я. Слоним, *Пласт. массы (в печати)*.
191. J. Kashman, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4045.
192. G. R. Krow, E. Wichener, K. C. Ramey, Там же, **1971**, 3653.
193. J. W. Haan, Van Deven, Там же, **1971**, 2703.
194. K. E. Stensio, U. A. Hlin, Там же, **1971**, 4729.
195. J. L. Greene, P. B. Shevelin, *Chem. Commun.*, **1971**, 1092.
196. D. Kristiansen, T. Ledaal, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2817.
197. S. G. Levine, R. E. Hicks, Там же, **1971**, 311.
198. I. A. Peeters, G. D. Remijnse, A. van der Wiele, H. Van Bekkum, Там же, **1971**, 3065.
199. W. C. Bentrude, H.-W. Tan, K. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3264 (1972).
200. J. E. Guillet, I. R. Peat, W. F. Reynolds, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4393.
201. A. R. Katritzky, A. Smith, *Britt. Polym. J.*, **4**, 199 (1972).
202. A. R. Katritzky, A. Smith, *J. Rubber*, **154**, 30 (1972).
203. R. Chujo, K. Koyama, I. Ando, G. Inoue, *Polymer J.*, **3**, 394 (1972).
204. F. F.-L. Ho, *J. Polym. Sci.*, **B9**, 491 (1971).
205. B. S. Perrett, I. A. Stenhouse, *Res. Group U. K. Atom. Energy Auth.*, **1971**, NAERE-R6824.
206. M. Ioshimoto, T. Hiraona, H. Kuwano, J. Kishida, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 849 (1971).
207. H. G. Richey, F. W. van Rein, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3781.
208. G. Moier, D. Fritshi, B. Hoppe, Там же, **1971**, 1463.
209. G. J. Martin, N. Naulet, F. Lefevre, M. L. Martin, *Org. Magn. Reson.*, **4**, 121 (1972).
210. G. E. Stolzenberg, R. G. Zaylskie, P. A. Olson, *Anal. Chem.*, **43**, 908 (1971).
211. D. B. Walters, *Anal. chim. acta*, **60**, 421 (1972).
212. M. I. Foreman, *J. Organo-Metal Chem.*, **39**, 161 (1972).
213. M. Kainosho, K. Ajisaka, W. H. Pirkle, S. D. Beare, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5924 (1972).
214. R. R. Fraser, M. A. Petit, W. M. Misko, Там же, **94**, 3253 (1972).
215. H. Kjosén, S. Liaaen-Jensen, *Acta chem. Scand.*, **26**, 2185 (1972).
216. P. E. Mariano, R. McElrog, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 5305.
217. В. М. Потапов, В. М. Демьянович, В. П. Зайцев, *ДАН*, **207**, 1366 (1972).
218. F. Lafuma, *C. r.*, **C276**, 359 (1973).
219. C. A. Burgett, P. Warner, *J. Magn. Reson.*, **8**, 87 (1972).
220. M. Kainosho, K. Ajisaka, K. Tori, *Chem. Letters*, **1972**, 1061.
221. N. Platzner, *Bull. soc. chim., France*, **1972**, 192.
222. J. W. Ronaldsen, *Chem. a. Ind.*, **1972**, 764.

223. E. B. Dongala, A. Solladie-Cavallo, Gr. Solladie, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 4233.
224. P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis, E. Wenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5737 (1970).
225. J. A. Berson, R. T. Luibrand, N. G. Kunda, D. G. Morris, Там же, **93**, 3075 (1971).
226. J. D. McKinney, L. H. Keith, A. Alford, C. E. Fletcher, *Canad. J. Chem.*, **49**, 1993 (1971).
227. F. A. Carey, *J. Org. Chem.*, **36**, 2199 (1971).
228. K. Tori, J. Ioshimura, R. Muneynki, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 333.
229. E. Vedejs, M. F. Salomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6965 (1970).
230. G. Lukas, K. Lusinch, P. Girard, H. Kagan, *Bull. soc. chim. France*, **1971**, 3200.
231. S. Ito, I. Itoh, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2969.
232. T. Shingu, T. Hayashi, H. Inouye, Там же, **1971**, 3619.
233. N. H. Werstiuk, T. Kadai, *Chem. Commun.*, **1971**, 1349.
234. M. Tada, I. Moriyama, Y. Takahashi, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4007.
235. J. Paasivirta, *Suomen Kem.*, **44**, B135 (1971).
236. O. Achmatowicz, A. Eychart, J. Jurczak, L. Kozerski, *J. St. Pyrek, Chem. Commun.*, **1971**, 98.
237. M. I. Foreman, D. G. Leppard, *J. Organometall. Chem.*, **31**, C31 (1971).
238. T. Okutani, A. Marimoto, T. Kaneko, K. Masuda, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1115.
239. M. R. Vegar, J. R. Wells, Там же, **1971**, 2847.
240. Z. W. Wolkowski, Там же, **1971**, 821.
241. J. Paasivirta, P. J. Mätkönen, *Suomen kem.*, **44**, B230 (1971).
242. J. C. Duggan, W. H. Urry, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4197.
243. M. Kishi, K. Tori, T. Komeno, T. Shingu, Там же, **1971**, 3525.
244. P. Granger, M. M. Claudon, J. F. Guinet, Там же, **1971**, 4167.
245. J. W. ApSimon, H. Beierbeck, A. Fruchier, *Canad. J. Chem.*, **50**, 2725 (1972).
246. M. Hajek, L. Vodicka, Z. Ksandez, S. Landa, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 4103.
247. H. Crombie, D. A. R. Findley, D. A. Whiting, Там же, **1972**, 4027.
248. J. W. ApSimon, H. Beierbeck, A. Fruchier, *Canad. J. Chem.*, **50**, 2905 (1972).
249. J. Grandjean, *Bull. soc. chem. Belg.*, **81**, 513 (1972).
250. B. L. Shapiro, M. D. Johnston, A. D. Godwin, T. W. Proubx, M. J. Shapiro, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3233.
251. A. Zschunke, J. Tauchnitz, R. Borsdorf, *Ztschr. Chem.*, **12**, 425 (1972).
252. B. L. Shapiro, M. J. Shapiro, A. D. Godwin, M. D. Johnston, *J. Magn. Reson.*, **8**, 402 (1972).
253. K. Doerfell, R. Ehrig, H. G. Hauthal, H. Kasper, G. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.*, **314**, 385 (1972).
254. K. Kimoto, P. Imagaway, M. Kawanisi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3698 (1972).
255. А. Н. Резвухин, В. А. Бабкин, Ж. В. Дубовенко, *ЖОрХ*, **8**, 2232 (1972).
256. J. W. ApSimon, H. Beierbek, A. Fruchier, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 939 (1973).
257. J. R. Hlubucek, B. L. Shapiro, *Org. Magn. Reson.*, **4**, 825 (1972).
258. G. E. Hawkes, D. Leibfritz, D. W. Roberts, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1659 (1973).
259. I. M. Armitage, L. D. Hall, A. G. Marshall, L. G. Werbelow, Там же, **95**, 1473 (1973).
260. J. W. ApSimon, H. B. Beierbeck, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 581.
261. М. Ю. Корнилов, Е. Д. Матвеева, В. А. Будылин, Л. Г. Юдин, *Химия гетероцикл. соед.*, **1973**, 139.
262. А. Г. Юрченко, С. Д. Исаев, *ЖОрХ*, **7**, 2628 (1971).
263. K. Tsukida, M. Ito, *Experientia*, **27**, 1004 (1971).
264. H. H. Strain, W. A. Svec, V. Aitztmüller et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1823 (1971).
265. G. H. Wahl, M. R. Peterson, *VIA*, **4**, 6 (1970).
266. J. Grandjean, *Chem. Commun.*, **1971**, 1060.
267. J. F. Caputo, A. R. Martin, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4547.
268. R. A. Bauman, Там же, **1971**, 419.
269. P. Belanger, C. Freppel, D. Tizane, J. C. Richer, *Canad. J. Chem.*, **49**, 1985 (1971).
270. Gr. Borgen, *Acta chem. Scand.*, **26**, 1740 (1972).

271. M. Okigama, N. Kawano, W. Rahman, M. M. Dhar, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 4125.
272. Van. A. Bruijnsvoort, C. Kruk, E. R. de Waard, H. O. Huisman, Там же, **1972**, 1737.
273. P. E. Pfeiffer, S. T. Osman, *J. Org. Chem.*, **37**, 2425 (1972).
274. P. H. Mazzocchi, H. L. Ammon, C. W. Jameson, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 573.
275. L. F. Johnson, J. Chatakvarly, R. Dasgupta, U. R. Ghatak, Там же, **1971**, 1703.
276. A. M. Grotens, J. Smid, E. de Boer, *J. Magn. Reson.*, **6**, 612 (1972).
277. C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1280 (1971).
278. G. M. Whitesides, J. San Filippo, Там же, **92**, 6611 (1970).
279. G. A. Neville, *Canad. J. Chem.*, **50**, 1253 (1972).
280. D. Couturier, M. C. Fargeau, D. Maitte, C. r., **C274**, 1853 (1972).
281. O. Achmatowicz, A. Ejchart, J. Jurczak, L. Kozerski, J. S. Pyrek, A. Zamojski, *Roczn. chem.*, **46**, 903 (1972).
282. P. E. Pfeiffer, H.-L. Rothbart, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 2533.
283. P. Serve, E. Rondeau, H. M. Rosenbers, *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 721 (1972).
284. B. Franzus, W. C. Jr. Baurd, M. H. Schenbaune, *J. Org. Chem.*, **37**, 2759 (1972).
285. P. Joseph-Nathan, J. E. Herz, V. M. Rodriguez, *Canad. J. Chem.*, **50**, 2788 (1972).
286. Y. Inubushi, T. Hibino, T. Shingu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1972**, 1682.
287. O. Ceder, B. Beijer, *Acta chem. Scand.*, **26**, 2977 (1972).
288. R. Anderson, A. H. Haines, B. P. Stark, *Angew. Makromol. Chem.*, **27**, 151 (1972).
289. J. F. Chandlee, B. P. Stark, Там же, **27**, 159 (1972).
290. H. B. Boren, P. J. Carreg, A. Pilotti, C. G. Swahn, *Acta chem. Scand.*, **26**, 3261 (1972).
291. S. O. Almquist, R. Andersson, Y. Shakab, K. Olsson, Там же, **26**, 3378 (1972).
292. R. Caple, D. K. Harriss, Kuo Shu Chen, *J. Org. Chem.*, **38**, 381 (1973).
293. G. A. Neville, *Org. Magn. Reson.*, **4**, 633 (1972).
294. J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 941 (1973).
295. P. Girard, H. Kagan, S. David, *Bull. soc. chim. France*, **1970**, 4515.
296. F. F.-L. Ho, R. Kohler, G. A. Ward, *Analyt. Chem.*, **44**, 178 (1972).
297. I. Armitage, L. D. Hall, *Canad. J. Chem.*, **49**, 2770 (1971).
298. D. Horton, J. K. Thomson, *Chem. Commun.*, **1971**, 1389.
299. I. Armitage, L. D. Hall, *Carbohydr. Res.*, **24**, 221 (1972).
300. S. J. Anyal, Там же, **26**, 271 (1973).
301. M. Ueyama, K. Tori, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **92**, 741 (1971).
302. K. C. Yee, W. G. Bentrude, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2775.
303. R. S. Milner, J. Pratt, *Disc. Faraday Soc.*, **1962**, № 34, 88.
304. J. E. Maskasky, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2060 (1971).
305. K. J. Liska, A. F. Fentimon, R. L. Foltz, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 4657.
306. J. E. Herz, V. M. Rodriguez, P. Joseph-Nathan, Там же, **1971**, 2949.
307. L. H. Keith, Там же, **1971**, 3.
308. J. de Witt, H. Wynberg, *Spectrosc. Letters*, **5**, 119 (1972).
309. P. E. Manni, G. A. Howie, B. Katz, J. M. Cassady, *J. Org. Chem.*, **37**, 2769 (1972).
310. M. P. Serve, *Canad. J. Chem.*, **50**, 3744 (1972).
311. D. C. Remy, W. A. Van Saun, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2463.
312. R. J. Cushley, D. R. Anderson, S. R. Lipsky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 636.
313. C. Marzin, D. Leibfritz, G. E. Hawkes, J. D. Roberts, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **70**, 562 (1973).
314. T. Yonezawa, I. Morishima, I. Akaha, K. Fukuta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 379 (1970).
315. L. Lacombe, F. Khuongtium, A. Pokcrazi, D. Khuong-Huu, G. Lukacs, C. r., **C272**, 668 (1971).
316. K. G. Morallee, E. Nieboer, F. J. Rossoti, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, R. A. Dweck, *Chem. Commun.*, **1970**, 1132.
317. L. W. Morgan, M. C. Bowrlas, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 2631.
318. D. Schwendiman, J. I. Zink, *Inorg. Chem.*, **11**, 3051 (1972).
319. G. E. Hawkes, C. Marzin, S. R. Johns, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1661 (1973).
320. E. R. Birnbaum, T. Moeler *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7274 (1969).
321. M. Ohashi, F. Morishima, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 576 (1971).

322. J. Elguero, A. Truchier, *Bull. Soc. Chim. France*, **1972**, 2916.
323. N. S. Bhacca, J. Selbin, J. D. Wander, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8719 (1972).
324. H. Booth, D. H. Griffiths, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1972**, 2361.
325. R. L. Atkins, D. W. Moore, R. A. Henry, *J. Org. Chem.*, **38**, 400 (1973).
326. T. Heigl, C. K. Mucklow, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 649.
327. A. H. Levin, Там же, **1971**, 3583.
328. J. Barciszewski, A. J. Rafalski, M. Wiewiorowski, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, **19**, 545 (1971).
329. G. R. Krow, K. C. Ramey, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3141.
330. H. N. Cheng, H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5505 (1972).
331. R. A. Fletton, F. H. Green, J. E. Page, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1134.
332. G. Montando, P. Finocchiaro, *J. Org. Chem.*, **37**, 3434 (1972).
333. A. K. Bose, B. Dayal, H. P. S. Chawla, M. S. Manhas, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3599.
334. T. Sasaki, S. Equchi, M. Mizutani, *Chem. Letters*, **1972**, 991.
335. H. L. Ammon, P. H. Mazzocchi, W. J. Jr. Kopecky, H. J. Tamburin, P. H. Jr. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1968 (1973).
336. F. G. Klarner, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3611.
337. J. W. Apsimon, I. D. Cooney, *Canad. J. Chem.*, **49**, 2377 (1971).
338. R. R. Fraser, Y. Y. Wigfield, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2515.
339. Y. Yoshimura, Y. Mori, K. Tori, *Chem. Letters*, **1972**, 181.
340. G. Wood, G. W. Buchanan, M. H. Miskow, *Canad. J. Chem.*, **50**, 521 (1972).
341. R. R. Fraser, Y. Y. Wigfield, *Chem. Commun.*, **1970**, 1471.
342. W. Walter, R. F. Becker, J. Thiem, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1971.
343. R. R. Fraser, F. T. Durst, M. R. McClory, R. Vian, Y. Y. Wigfield, *Int. J. Sulfur Chem.*, **A1**, 133 (1971).
344. L. E. Legler, S. H. Jindal, R. W. Murray, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3907.
345. A. J. Dale, *Acta chem. Scand.*, **26**, 2985 (1972).
346. A. Tangerman, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 79.
347. J. R. Corfield, S. Trippett, *Chem. Commun.*, **1971**, 721.
348. H. Yuki, R. Hatada, T. Hasegawa, Y. Terawaki, H. Okuda, *Polymer J.*, **3**, 645 (1972).

НИИ пластических масс, Москва