

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1973 г.

ТОМ XLII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 535.34.083.2 : 538.56

ДИНАМИЧЕСКИЙ ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Н. М. Сергеев

За последние годы в исследовании кинетики химических реакций широкое применение получила спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Исследование температурно-зависимых спектров ЯМР, расчет по этим спектрам констант скоростей и параметров активации составляет предмет спектроскопии динамического ЯМР (ДЯМР). В настоящем обзоре проведено изложение основ ДЯМР, методов регистрации спектров ДЯМР и обработки этих спектров с помощью точных и приближенных методов. Изложение теоретических и методических основ ДЯМР иллюстрируется многочисленными примерами исследования заторможенных вращений, инверсий и перегрушировок в разнообразных органических и металлоорганических системах.

Библиография — 81 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	769
II. Элементы теории ДЯМР	770
III. Техника анализа спектров ДЯМР	774
IV. Классификация спектров ДЯМР по типу спектров обменивающихся спиновых систем	779
V. Сочетание ДЯМР с другими методами исследования кинетики химических реакций	784
VI. Флуктуирующие или стереохимически нежесткие системы	788

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики химических реакций проводится самыми различными физико-химическими методами¹⁻⁴. В последнее время широкое применение получила спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Наблюдение за температурными изменениями в спектрах ЯМР, расчет на этой основе констант скоростей реакции и соответствующих параметров активации, и составляет предмет динамической спектроскопии ЯМР (ДЯМР).

Динамические эффекты в спектрах ЯМР впервые обнаружили Гутовский и сотр. в 1953 г.^{5,6}. С тех пор в этой области были проведены разнообразные исследования и опубликовано несколько обзоров⁷⁻¹³, посвященных теории и приложениям спектроскопии ДЯМР.

Современный этап развития техники и приложений ДЯМР характеризуется следующими аспектами. Во-первых, предложено несколько новых оригинальных методических принципов, существенно расширяющих

возможности спектроскопии ДЯМР. Среди этих принципов, спектроскопия ЯМР¹³C, пожалуй, является наиболее перспективным подходом. Во-вторых, обилие экспериментальных данных и неадекватность процедур обработки этих данных требует критической оценки точности измерения параметров активации. В-третьих, применение ДЯМР привело к открытию совершенно нового класса флуктуирующих или стереохимически нежестких молекул. Так называют соединения, способные к вырожденным внутримолекулярным перегруппировкам. Обсуждению этих вопросов с иллюстрациями на примере разнообразных органических и металлоорганических систем и посвящен настоящий обзор.

II. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ДЯМР

Обработка данных динамического ЯМР проводится обычно в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Доступное и подробное изложение этой теории можно найти в монографиях^{3, 4}. Ниже приведены только основные формулы.

Простейшая модель реакции $A \rightleftharpoons B$ может быть представлена в координатах свободная энергия — обобщенная координата реакции (рис. 1), где состояние с максимальным значением энергии называется переходным состоянием (Π). Константа скорости реакции перехода от состояния A в состояние B дается формулой:

$$k_{AB} = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G_{AB}^\neq / RT) \quad (1a)$$

$$\Delta G_{AB}^\neq = \Delta H_{AB}^\neq - T \Delta S_{AB}^\neq \quad (1b)$$

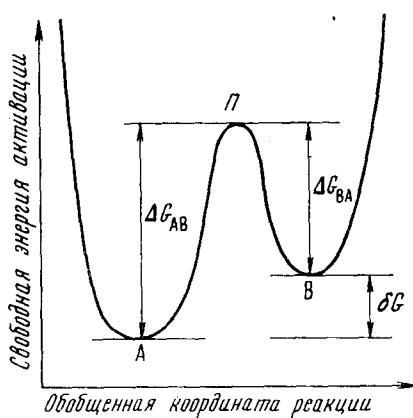


Рис. 1. Форма потенциальной поверхности для случая обмена между двумя состояниями

энтальпия и свободная энергия активации, соответственно, T — температура. Остальные обозначения — стандартные постоянные.

Учитывая слабую зависимость предэкспоненциального множителя от температуры часто используют уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

где A — частотный фактор. E_a — энергия активации.

Сопоставление уравнений (1) и (2) дает

$$\Delta H^\neq = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta G^\neq = E_a - RT - T \Delta S^\neq$$

$$A = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e \cdot \exp(\Delta S^\neq / RT)$$

Экспериментально энергию активации определяют из зависимости $\ln k$ от $1/T$ по уравнению (4):

$$E_a = -R \cdot \frac{\partial(\ln k)}{\partial(1/T)} \quad (4)$$

В равновесных условиях для реакции $A \rightleftharpoons B$ может быть определена константа равновесия

$$K = p_A/p_B = k_B/k_A = \exp(-\delta G/RT) \quad (5)$$

где p_A и p_B — насыщенности (или концентрации) состояний A и B , $\delta G = \Delta G_{AB}^{\neq} - \Delta G_{BA}^{\neq}$.

Если константа скорости реакции k_{AB} , значительно меньше чем 10^{-2} сек. $^{-1}$, то реакция происходит медленно. В этом случае метод ЯМР может быть использован для контроля изменений концентраций состояний во времени путем измерения интегральных интенсивностей соответствующих сигналов. Несмотря на тривиальность таких измерений существует огромное количество примеров использования ЯМР в этом плане, в том числе и для весьма сложных сопряженных реакций в многокомпонентных системах. Некоторые примеры можно найти в книге Ионина и Ершова¹³.

В спектроскопии ЯМР часто используется понятие времени жизни состояния¹¹⁻¹³ τ . Для разветвленных реакций определяют время жизни τ_{ij} состояния i по отношению к переходу в состояние j по формуле (6)

$$\tau_{ij} = 1/k_{ij} \quad (6)$$

Время жизни может изменяться в широких пределах в зависимости от температуры [см. уравнения (1) и (2)]. Необходимо учитывать то обстоятельство, что выбор метода регистрации кинетического процесса определяется соотношением времени жизни состояния τ и характеристического времени метода τ_m . Последняя величина есть некоторая временная постоянная, характеризующая процессы диссипации (рассевивания) энергии в соответствующем частотном диапазоне (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Характеристические времена некоторых физических методов, применявшихся в химии

Метод	Время, сек.	Метод	Время, сек.
Электронная дифракция	10^{-20}	ЭПР	$10^{-4}-10^{-8}$
Рентгеновская дифракция	10^{-18}	ЯМР	$10^{-1}-10^{-7}$
УФ (электронные спектры)	$10^{-14}-10^{-15}$	Молекулярные пучки	10^{-6}
Колебательные спектры	$10^{-11}-10^{-13}$	Визуальные методы (разделение изомеров)	10^2
Ультразвуковое поглощение	$10^{-5}-10^{-9}$		

Временные процессы в молекулярной системе, происходящие быстрее чем процессы диссипации в соответствующем частотном диапазоне, не могут быть зарегистрированы, и такая система в рамках данного метода воспринимается как статическая (усредненная по возникающим состояниям). Интересно отметить, что характеристическая временная постоянная метода ЯМР занимает весьма широкий диапазон (табл. 1). Это определяется тем обстоятельством, что в рамках спектроскопии ЯМР существуют разнообразные методические варианты, позволяющие проводить регистрацию процессов от быстрых ($k \sim 10^1$ сек. $^{-1}$) до очень быстрых ($k \sim 10^7$ сек. $^{-1}$). Как правило, этот диапазон скоростей реакции недоступен другим методам¹²⁻¹⁵ — это обстоятельство и определило широкий интерес к спектроскопии ЯМР.

После обнаружения влияния динамических эффектов на спектры ЯМР^{5, 16} теоретическое описание этого явления было дано Гутовским и

Холмом¹⁶, Ханом и Максвеллом¹⁷ и Мак-Коннеллом¹⁸ в рамках феноменологических уравнений Блоха для вектора ядерной намагниченности¹⁹. Анализ этих работ можно найти в обзорах^{7, 8}, поэтому ограничимся только приведением уравнения для комплексной намагниченности \mathbf{G} для случая обмена между двумя позициями $A \rightleftharpoons B$

$$\mathbf{G} = i\omega_1 M_0 \frac{[(\tau_A + \tau_B) + \tau_A \tau_B (\alpha_A p_A + \alpha_B p_B)]}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B)} \quad (7)$$

где $\omega_1 = \gamma \cdot H_1$ (γ — гиромагнитная постоянная, H_1 — амплитуда вч-поля), M_0 — равновесная намагниченность, $\alpha_i = \frac{1}{T_2} + i(\omega_i - \omega)$, τ_A и τ_B — времена жизни в состояниях A и B . Причем

$$p_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B}; \quad p_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (8a)$$

$$\tau = p_A \tau_B = p_B \tau_A \quad (8b)$$

T_2 — время спин-спиновой релаксации, ω_i и ω — резонансная и текущая частоты, соответственно.

Комплексная намагниченность \mathbf{G} определяется как $u + iv$, где в частности v — компонента намагниченности, сдвинутая по отношению к вектору поля H_1 на угол 90° , называется сигналом поглощения^{7, 11, 12, 19}, а компонента u — сигналом дисперсии. Как правило, проводят регистрацию v -компоненты. Для случая двухпозиционного обмена форма сигнала поглощения может быть получена из мнимой части уравнения (7)

$$v = \omega_1 M_0 \frac{[(1 + \tau/T_2) P + QR]}{P^2 + R^2} \quad (9)$$

где

$$P = \tau \left\{ \frac{1}{T_2^2} = \left[\frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega \right]^2 + \frac{1}{4} (\omega_A - \omega_B)^2 \right\} + \frac{1}{T_2}$$

$$Q = \tau \left\{ \frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega - \frac{1}{2} (\omega_A - \omega_B) (p_A - p_B) \right\}$$

$$R = \left\{ \frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega \right\} (1 + 2\tau/T_2) + \frac{1}{2} (\omega_A - \omega_B) (p_A - p_B).$$

Анализ уравнения (9) позволяет выделить две области значений τ , для которых расчет может быть проведен по упрощенным формулам с достаточной степенью точности^{16, 18}.

1. Приближение медленного обмена ($\tau \gg (\nu_A - \nu_B)^{-1}$)*

При этом наблюдаются два сигнала, соответствующие обоим состояниям с их статистическими весами p_A и p_B . Сигнал A , в частности, имеет лоренцову форму и ширину линии на полувысоте $\delta\nu_A$ (в $g\zeta$), определяемую выражением (10):

$$\delta\nu_A = \frac{1}{\pi T_{2A}} + \frac{1}{\pi \tau_A} \quad (10)$$

* Здесь и далее удобно использовать угловые частоты ν ($\nu = \omega/2\pi$).

2. Приближение быстрого обмена $\tau \ll (v_A - v_B)^{-1}$

Наблюдается только один сигнал с резонансной частотой $v = p_A v_A + p_B v_B$. Ширина этого сигнала может быть аппроксимирована следующим выражением (11) (формула Мейбума²⁰).

$$\delta v = \frac{p_A}{\pi T_{2A}} + \frac{p_B}{\pi T_{2B}} + 4\pi^2 p_A^2 p_B^2 (v_A - v_B)^2 (\tau_A + \tau_B) \quad (11)$$

Для расчета полной формы линии сигнала v -компоненты при произвольных значениях τ_A и τ_B , как правило, используют вычислительные машины в связи с громоздкостью расчетов, хотя и было предложено несколько дополнительных приближенных способов (номограммы^{12, 21}, отношение максимумов и минимумов в спектре поглощения²²).

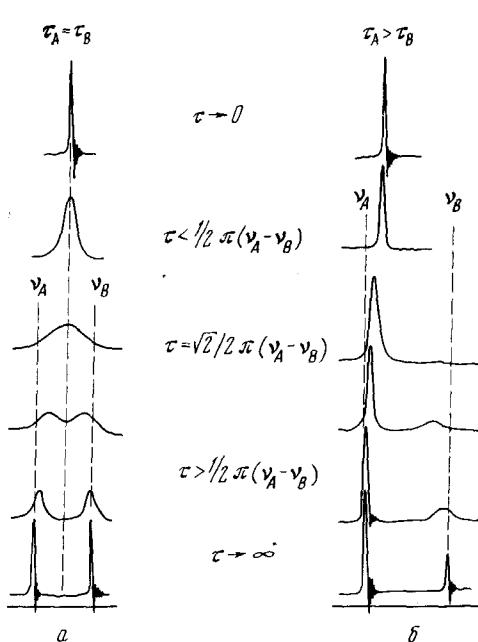


Рис. 2

Рис. 2. Качественные формы сигналов ЯМР для случая двухпозиционного обмена. Слева (a) приведены спектры при условии $\tau_A = \tau_B$, справа (b) — при условии $\tau_A \neq \tau_B$

Рис. 3. Спектры ПМР d_{11} -циклогексана с развязкой от дейtronов (из работы³⁴), нижний спектр записан при низких температурах без развязки от дейtronов

Изменения, которые претерпевает спектр в случае двухпозиционного обмена, приведены на рис. 2. Когда населенности состояний равны $p_A = p_B = 1/2$, легко обнаруживаются отдельные стадии динамического процесса. При $\tau > 10^2$ сек. не наблюдается каких-либо заметных уширений на линиях и обмен не может быть обнаружен. При медленном обмене $\tau \sim 1$ сек. наблюдается уширение каждой из компонент спектра и их сме-

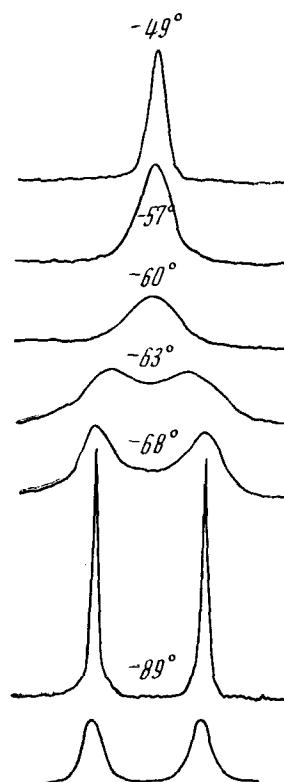


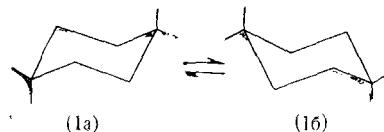
Рис. 3

щение к центру (рис. 2а). При значениях $\tau = \sqrt{2}/2\pi(v_A - v_B)$ происходит слияние (коалесценция) сигналов. При последующем росте скорости обмена линия снова сужается. Наконец, при значениях τ меньших 10^{-5} сек. [при Δv равном 100 Гц см. уравнение (11)] уширение становится столь малым ($\sim 0,1$ Гц), что обменный процесс уже не может быть надежно зарегистрирован. Обменные эффекты для случая неравных населенностей имеют аналогичный характер (рис. 2б) с той только разницей, что эти эффекты более заметно выражены для состояния с меньшей населенностью (состояние В на рис. 2б). Легко видеть, что если значение разницы свободных энергий δG превышает 3 ккал/моль (рис. 1), что соответствует $p_B < 10^{-2}$, то обменные эффекты становятся столь малыми, что регистрация самого факта обменного процесса становится затруднительной. Указанные условия ставят очевидные границы применимости метода ДЯМР для исследования кинетических процессов.

III. ТЕХНИКА АНАЛИЗА ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Проявления динамических эффектов в спектрах ЯМР, описанные в предыдущем разделе, на практике всегда усложнены рядом дополнительных факторов. Из них наибольшие затруднения вызывает учет мультиплетной структуры спектров, обусловленной косвенным спин-спиновым взаимодействием. Следует различать два случая: 1) Спектры ЯМР для слабо-связанных спиновых систем* могут быть рассмотрены как суперпозиция спектров ДЯМР аналогичных тем, которые были приведены на рис. 2а и 2б для $p_A = p_B$ и $p_A \neq p_B$, соответственно. Для анализа спектров ДЯМР с мультиплетностью разработаны простые графические способы расчета констант скоростей^{24, 25}. Предложены также соотношения, позволяющие проводить анализ для некоторых более сложных ситуаций, в которых методы субспектрального анализа дают возможность выделить простые подспектры^{26, 27}. 2) Для сильно-связанных спиновых систем полное описание спектров высокого разрешения невозможно в рамках уравнений Блоха и требует привлечения методов квантовой механики. Полное описание эффектов в системах с сильной связью спинов было впервые проведено Капланом²⁸ с помощью метода матрицы плотности. Впоследствии этот метод был развит Александром²⁹ для случая взаимного обмена спинов. Обзор работ в этом направлении дали Джонсон⁸ и Линден-Белл⁹. В последние годы Бинш предложил обобщенную теорию формы линии в спектрах ЯМР высокого разрешения в рамках представления Лиувилля^{30, 31}.

Необходимость учета мультиплетности сигналов в спектрах ДЯМР вызвана тем, что наиболее распространенным методом анализа динамических эффектов является спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР)^{12, 13}. Типичным примером, позволяющим проследить за процедурой учета мультиплетности в спектрах ДЯМР, является исследование инверсии в циклогексане^{11-13, 32-37}:



* Такими называют системы²³, в которых для любой пары ядер с резонансными частотами v_A и v_B и константой спин-спинового взаимодействия J_{AB} справедливо соотношение $|J_{AB}/(v_A - v_B)| \ll 1$.

При комнатной температуре спектр ПМР C_6H_{12} представляет собой синглет. Ширина этого синглета мала, что позволяет использовать циклогексан как эталон разрешения. При понижении температуры сигнал начинает уширяться, при температуре -50° (для резонансной частоты протонов 60 МГц ³²), ширина сигнала составляет $\sim 20\text{ Гц}$. При дальнейшем понижении температуры сигнал разделяется на два мультиплета, разделенных $0,5\text{ м. д.}$ и имеющих сложную структуру³². При понижении температуры ниже -100° уширение линий дублета сохраняется. Наблюдаемые изменения в спектре интерпретируются инверсией цикла ($Ia \rightleftharpoons Ib$). При такой инверсии каждый протон находится то в аксиальной, то в экваториальной ориентации, т. е. «обменивается» между двумя позициями.

В исследованиях динамических эффектов одной из наиболее важных стадий является расчет спектра в отсутствие обмена. Легко видеть, что в случае циклогексана такой расчет неосуществим, поскольку мы сталкиваемся с необходимостью анализа очень сложных спектров ЯМР (спектр ПМР циклогексана в этих условиях может быть описан системой A_6B_6 с магнитной неэквивалентностью).

В некоторой степени эти затруднения удается обойти, если использовать дейтерированные соединения^{33, 34, 38}. Предполагается, что изотопные эффекты, обусловленные введением тяжелого водорода, невелики и не влияют существенно на барьер инверсии цикла. Бови и др.³³ исследовали протонные спектры d_{11} — циклогексана. В связи с тем, что $J_{\text{НН}}/J_{\text{НД}} = \gamma_{\text{Н}}/\gamma_{\text{Д}} \sim 7$, ширина мультиплета в спектрах ПМР сильно дейтерированных соединений должна существенно уменьшиться. Дальнейшее понижение ширины этого сигнала достигается за счет использования гетероядерного двойного резонанса $^1\text{H} - \{^2\text{D}\}$. В этом случае наблюдение сигналов протона на частоте ^1H (60 МГц) сопровождается одновременным облучением второй частотой $9,2\text{ МГц}$, соответствующей резонансу ^2D в том же внешнем магнитном поле. При использовании такой методики авторам³⁴ удалось получить в области низких температур достаточно узкие линии (рис. 3), соответствующие экваториальной и аксиальной позициям.

Спектры, приведенные на рис. 3, уже позволяют использовать приближенные методы расчета констант скоростей. Эти методы, основанные на соотношениях (10) и (11), часто называют *анализом по параметрам* (табл. 2).

При использовании приближенных методов, как правило, возникает много неопределенностей, не позволяющих достигнуть точности определения.

ТАБЛИЦА 2
Приближенные методы расчета констант скоростей в спектроскопии ЯМР

Тип метода	Основные сведения	Ссылки на литературу
Приближение медленного обмена	Используется ширина линии компонент, $\Delta v_{1/2}$, расстояние между компонентами, Δv	7, 18, 34
Приближение быстрого обмена	Используется ширина линии сигнала после слияния, $\Delta v_{1/2}$	7, 20, 34
Температура слияния (коллапса), T_c	Определяется температура, при которой происходит слияние сигналов в спектре	7, 34
Температура стереохимической жесткости, T_r	Определяется температура, при которой наблюдается заметное уширение линий на стадии медленного обмена	39

ления параметров активации, превышающей 10%. К числу этих неопределенностей относится влияние аппаратурной ширины линии, зависимость времени релаксации и химических сдвигов от температуры, наличие слабых спин-спиновых взаимодействий, приводящих к уширению сигнала. Для более детального ознакомления с процедурой учета этих поправок можно обратиться к ряду литературных источников^{26, 27, 34, 35, 40, 41}.

Наряду с применением дейтерированных соединений для упрощения спектров ЯМР в некоторых случаях может быть рекомендован метод «фторной метки»³⁶. Идея этого метода состоит в том, что модельные фторированные соединения, как правило, дают спектры ^{19}F более простые, чем протонные спектры соответствующих исходных соединений. В частности, Робертс³⁶ предложил моделировать инверсию циклогексана (I) инверсией 1,1-дифторциклогексана.

При температуре $+35^\circ$ спектр ЯМР ^{19}F этого соединения состоит из одного мультиплета (квинтет), обусловленного спиновой связью с соседними протонами. При охлаждении до -40° сигнал уширяется, а при температуре -110° появляется спектр типа АВ, соответствующий двум ядрам ^{19}F в стереохимически жесткой структуре. Сигналы одного из ядер дополнительно расщеплены в триплеты в результате спиновой связи с парой соседних протонов. В области температур $-100 \div +40^\circ$ наблюдаются довольно сложные изменения в спектре ^{19}F , что обусловлено смешиванием состояний А и В как в результате обмена, так и за счет сильной связи спинов⁴¹. Все же спектры ^{19}F допускают проведение достаточно точного анализа активационных параметров при применении двойного резонанса $^{19}\text{F}-\{^1\text{H}\}$.

В ряде работ^{35, 37, 40} было показано, что исследование динамических процессов может быть проведено также с помощью нестационарных методик ЯМР. Для этой цели могут быть использованы регистрация спектров в условиях быстрого прохождения или импульсные методы⁴². Кроме того информация о константах скоростей может быть получена на основании измерения времен релаксации T_1 (или T_2). В методе Карра — Парселя^{37, 42}, наиболее удобным для измерения времени T_2 , первоначально на вектор намагниченности \mathbf{M} воздействуют 90° — импульсом, т. е. таким импульсом, который поворачивает вектор \mathbf{M} на 90° и переводит в плоскость xy . Затем через интервалы времени $t_p, 3t_p, 5t_p$ и т. д. следует серия 180° — импульсов; в результате действия каждого такого импульса, «разбежавшийся» вектор намагниченности начинает «сбегаться», и в моменты $2t_p, 4t_p, 6t_p$ и т. д. дает сигналы спинового эха. Однако в связи с протеканием процессов поперечной релаксации со временем T_2 наблюдается последовательное уменьшение интенсивности этих сигналов, что позволяет измерить T_2 .

Если выбрать t_p так, чтобы $t_p \ll \tau$, то тогда система воспринимается как статическая и процесс затухания соответствует только вкладу диполь-дипольной релаксации. Если, однако, $t_p > \tau$, то затухание включает и вклад за счет обменного процесса. Как следует из уравнения (10) вклад за счет динамического процесса сокращает эффективное время релаксации.

Метод спинового эха оказывается удобным при исследовании быстрых динамических процессов. В частности, с помощью этого метода были приведены измерения времени T_2 в циклогексане^{35, 37}, (C_6HD_{11}) в высокотемпературной области (до 312°K), где непрерывные методы ЯМР оказываются мало эффективными.

Интересно отметить, что в области высокотемпературного сужения спин-спиновая мультиплетность может быть учтена классически в рам-

ках уравнений Блоха⁸, что позволяет применить методы *анализа полной формы линии* (АПФЛ) в рамках уравнения типа (7) *. Расчеты по методу АПФЛ проводятся с использованием ЭВМ⁴⁵⁻⁴⁸ и иногда включают этап согласования экспериментальных и теоретических спектров с помощью специальных итерационных процедур^{26, 27, 49}.

Для циклогексана метод АПФЛ был использован Инглфилдом и др.³⁵. Теоретические спектры, имеющие наименьшее квадратичное отклонение от соответствующих экспериментальных для циклогексана C_6H_{12} приведены на рис. 4. Можно отметить удовлетворительное совпадение форм линии. Такое сопоставление позволяет соотнести значению температуры как экспериментальному параметру значение теоретического параметра, константы скорости k .

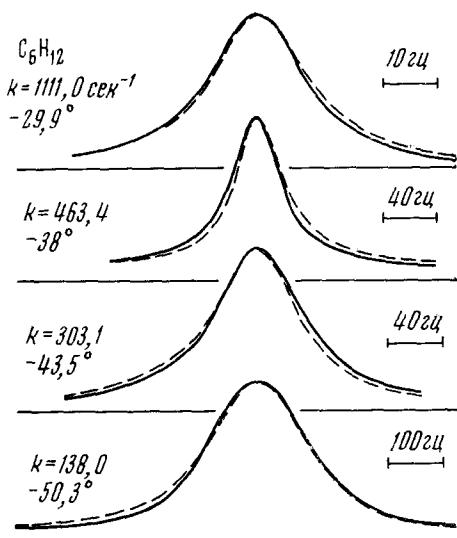


Рис. 4. Анализ полной формы линии в спектрах ПМР циклогексана (100 Мгц) при разных температурах (из работы²¹); сплошная кривая — эксперимент, пунктир — теория

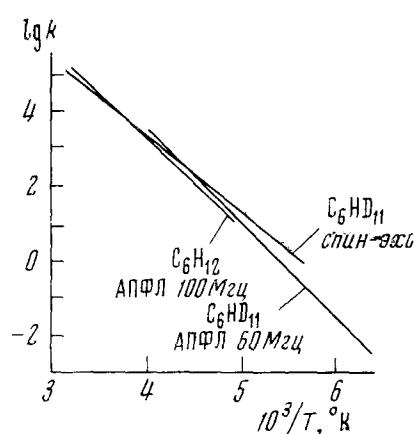


Рис. 5. Сопоставление различных данных зависимостей $\lg k$ от $1/T$ для циклогексана (из работы³⁵)

На рис. 5 приведены зависимости $\lg k$ (константы скорости инверсии циклогексана) для трех различных методов: а) метода спинового эха³⁷; б) метода АПФЛ³⁵, 100 Мгц см. рис. 4; в) метод АПФЛ³⁴, 60 Мгц, $C_6D_{11}H$. Результаты различных исследований инверсии циклогексана приведены в табл. 3.

Результаты, приведенные в табл. 3, дают возможность, сделать некоторые замечания относительно точности измерения параметров активации. Интерес к этому вопросу обусловлен тем обстоятельством, что несмотря на широкое применение спектроскопии ДЯМР в различных кинетических исследованиях, точность измерения параметров активации невелика. Это обстоятельство заставляет во многих случаях при анализе динамических эффектов ограничиваться качественной картиной (установление самого факта обмена, определение приближенного температурного интервала, оценка свободной энергии активации).

* Спектры ДЯМР в условиях многопозиционного обмена рассмотрены в работах^{43, 44}.

ТАБЛИЦА 3

Параметры активации инверсии циклогексана и родственных соединений *

Соединение	Метод	Темпер. интервал, °К	E_a , ккал/моль	ΔS^\neq , э. ед	ΔG^\neq , ккал/моль	Ссылки на литературу
C_6H_{12}	АПФЛ, 100 Мгц	223÷263	$10,8 \pm 0,2$	-3,6	10,8	35
C_6HD_5	спин-эхо	178÷312	9,5	-5,8	10,6	37
$C_6D_{11}H$	АПФЛ, 60 Мгц	156÷256	11,24	+2,8	9,8	35
$C_6D_{11}H$	АП, 60 Мгц	198÷226	$10,9 \pm 0,5$	+1,4	10,0	12, 33
$C_6H_{10}F_2$	АПФЛ, 56 Мгц	200÷320	9,5	-3,3	0,0	41
C_6H_{12}	АП, 60 Мгц	168÷218	12,0	+4,9	9,9	32

* АПФЛ — анализ полной формы линии, АП — анализ по параметрам.

В нескольких недавних работах ^{21, 26, 27, 35, 39, 40, 49} проведен детальный анализ погрешностей, возникающих при использовании различных вариантов ДЯМР. Этот анализ приводит к следующим выводам.

Приближенные методы анализа (табл. 2) дают точность определения параметров активации, не превышающую 10%. Методы АПФЛ в принципе позволяют достичь точности в 2—3% при соблюдении ряда условий. К ним, в первую очередь, относится тщательная экспериментальная регистрация спектров. Следует указать на следующие факторы: соблюдение условий медленного прохождения, отсутствие фазовых искажений и амплитудных нелинейностей, контроль разрешения во всем температурном интервале, точное измерение температуры ⁴⁹. Сравнение экспериментальных данных может проводиться только при условиях полной адекватности условий (растворитель, концентрация) ^{11, 26}. С другой стороны, методы анализа полной формы линии должны быть адекватны в отношении учета релаксации, зависимости резонансных частот от температуры и характера итерационных процедур ^{27, 49}.

При анализе сложных спектральных систем (например циклогексана) возможно использование более простых модельных систем. При этом нужно помнить, что всегда имеется опасность, что изученная модель не является адекватной рассматриваемой системе. В частности, при использовании сильно дейтерированных моделей (C_6HD_{11} в случае циклогексана) суммарный вторичный изотопный эффект может превысить ошибку измерения ⁴. Что касается фторированных моделей (системы со фторной меткой), то такие системы, будучи привлекательными с точки зрения эксперимента, тем более не могут являться адекватными моделями.

Исследования параметров активации инверсии в циклогексане показывают, что важное значение имеет возможность проведения измерений в широком интервале температур.

Интересно отметить, что несмотря на невысокую точность определения параметров активации E_a и ΔS^\neq (особенно в рамках приближенных методов), определение свободной энергии активации может проводиться очень точно ^{10, 11, 39, 49} (табл. 3). Причина этого заключается в том, что значение ΔG^\neq получается непосредственно из данных по константам скоростей [см. соотношение (1)], в то время как значение E_a определяется как разность двух иногда близких значений $\lg k$ [см. уравнение (4)]. Кесслер ¹⁰ привел любопытный график для параметров активации вращения в диметилформамиде в координатах E_a — ΔS^\neq , откуда следовало, что значения E_a , экспериментально определенные в разных работах, занимают диапазон от 8 до 28 ккал/моль (1). Однако зависи-

мость эта близка линейной, это дает основания утверждать, что значения ΔG_T^{\neq} различаются не более чем на ± 1 ккал/моль при среднем значении 21,5 ккал/моль.

Резюмируя, можно утверждать, что спектроскопия ДЯМР в настоящее время располагает разнообразными вариантами регистрации и методиками обработки данных спектров, что позволяет провести как быструю и несложную оценку свободной энергии активации, так и точное определение активационных параметров.

IV. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕКТРОВ ДЯМР ПО ТИПУ СПЕКТРОВ ОБМЕНИВАЮЩИХСЯ СПИНОВЫХ СИСТЕМ

Спектры динамического ЯМР в тех случаях когда присутствует спиновая мультиплетность могут быть классифицированы в соответствие с типами спектров ЯМР (по номенклатуре Попла^{12, 13, 23}), характерными для отдельных мгновенных структур.

1. Спектр ^{19}F 1,1-дифторциклогексана в условиях развязки от протонов⁴¹ при достаточно низких температурах представляет собой спектр типа АХ, где А — ядро ^{19}F в аксиальной позиции, а Х — ядро ^{19}F в экваториальной позиции, что можно обозначить как А (1) Х(2) тип. В результате инверсии цикла позиции атомов фтора меняются. Таким образом, весь спектр в условиях обмена описывается соотношением:

$$\text{A (1) X (2)} \rightleftharpoons \text{X (1) A (2), или} \\ \text{AX} \rightleftharpoons \text{XA} \quad (12)$$

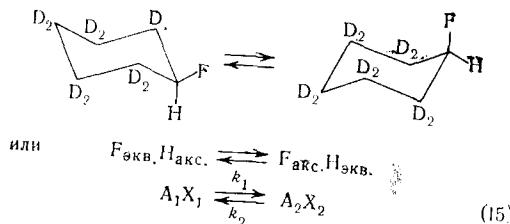
В принципе более строго, этот случай обмена описывается уравнением (13):

$$\text{AB} \rightleftharpoons \text{BA} \quad (13)$$

где учитывается смешивание функций состояния ядер А и В за счет сильной связи спинов. В обоих случаях (12) и (13) спектр в пределе быстрого обмена (т. е. при $t \rightarrow 0$) представляет собой синглет. В системах с сильным смешиванием спиновых функций ядер время жизни состояния в момент коллапса сигналов в спектре может быть оценено⁵⁰ по формуле (14)

$$\tau_c = \frac{2}{\pi} [(v_A - v_B)^2 + 6J^2]^{-1/2} \quad (14)$$

2. В отличие от обмена, описываемого уравнения (12) и (13), соответствующего так называемому взаимному обмену^{11, 31}, в принципе, возможны такие случаи, когда отдельные структуры не идентичны. Рассмотрим, в частности спектры ДЯМР d_{10} -фторциклогексана (II) в условиях конформационной подвижности⁵¹:



Разные индексы для систем АХ-типа в этом случае показывают, что спектральные параметры этих систем различны. В общем случае процессы типа (15) являются невырожденными ($k_1 \neq k_2$).

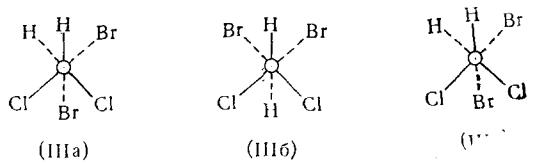
В случае быстрого обмена спектр соответствует системе типа AX с усредненными параметрами (16):

$$\begin{aligned}\langle \delta_A \rangle &= p_1 \delta_{A_1} + p_2 \delta_{A_2} \\ \langle \delta_X \rangle &= p_1 \delta_{X_1} + p_2 \delta_{X_2} \\ \langle J_{AX} \rangle &= p_1 J_{A_1 X_1} + p_2 J_{A_2 X_2}\end{aligned}\quad (16)$$

где

$$p_1 = \frac{k_2}{k_1 + k_2}; \quad p_2 = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

3. Система из двух ядер; несколько неэквивалентных мгновенных структур. В качестве примера рассмотрим 1,1,2,2-тетразамещенные этаны, например $\text{HCl}_2\text{C}-\text{CBr}_2\text{H}$ ⁵¹. В этих молекулах, как правило, происходит быстрое вращение вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, что наглядно изображают проекциями Ньюмена в виде трех структур:



Две из них являются *гош*-формами (или свернутыми) (а, в), и одна — *транс*-формой. Для структур (IIIa), (IIIb) и (IIIc) спектры в отсутствие обмена описываются типами A^*B^* , $A^{**}B^{**}$ и A^*B^* соответственно, где подразумевается, что спектры *гош*-изомеров спектрально неразличимы. Вращение вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ описывается соотношением:

$$A^*B^* \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^{**}B^{**} \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} A^*B^* \quad (17)$$

где в общем случае $k_1 \neq k_2$, поскольку статистические веса форм (а) и (б) могут различаться.

Более сложная ситуация была рассмотрена Ньюмарком и Седерхолмом⁵² (см. также⁵³) для случая полностью невырожденного обмена (вращение вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ во фторированных этанах)

$$A_1B_1 \rightleftharpoons A_2B_2 \rightleftharpoons A_3B_3 \quad (18)$$

Потенциальная кривая для такого процесса характеризуется тремя максимумами E_4 , E_5 , E_6 и тремя минимумами E_1 , E_2 , E_3 , соответствующими трем устойчивым ротамерам (рис. 6). Анализ стереохимически жесткого случая дает значения населенностей состояний, т. е. значения E_1 , E_2 и E_3 . Определение барьеров активации E_4 , E_5 , E_6 включает анализ полной кинетической схемы⁵².

4. Система из трех ядер, взаимный обмен³⁰. В наиболее сложном варианте имеется в виду обменившийся процесс между шестью возможными состояниями (ABC), (ACB), (BAC), (CBA), (BCA), (CAB); в частности, циклический обмен

$$ABC \rightleftharpoons BCA \rightleftharpoons CAB \quad (19)$$

или обмен между двумя позициями



Последний тип обменного процесса может быть проиллюстрирован расчетными спектрами Бинша³⁰ (рис. 7). При очень медленном обмене

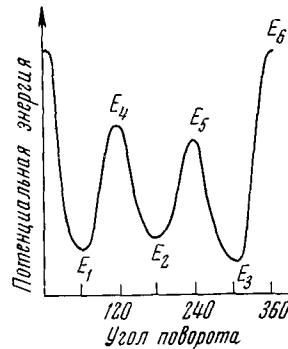


Рис. 6. Формы потенциальной поверхности для вращения вокруг связи C—C в несимметрично-замещенном фторэтане

спектр описывается параметрами: $\nu_A = 19,6$; $\nu_B = 22,9$ и $\nu_C = 52,7$; $J_{AB} = 12,3$; $J_{BC} = 7,3$; $J_{AC} = -17,7$ (все параметры выражены в гц). Спектр достаточно сложен и наблюдаются комбинационные переходы. При повышении скорости k наблюдаются сложные изменения в спектре, не под-

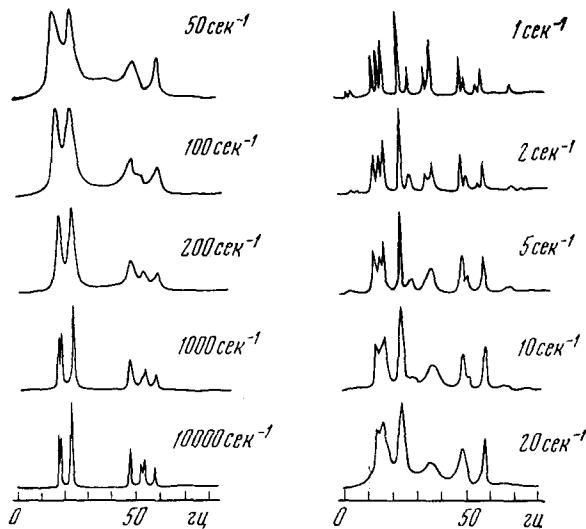


Рис. 7. Теоретические спектры, рассчитанные по программе DNMR для обмена типа ABC ⇌ BAC для различных констант скорости (из работы³⁰)

дающиеся простому анализу. При достижении достаточно высоких скоростей система переходит в эффективный A_2B тип (спектр при $k = 10\,000$ сек.⁻¹, рис. 7). Опубликованы результаты анализа спектров ДЯМР для полного взаимного обмена в системе трех спинов³¹.

5. Система четырех спинов. Спектр формамида $\text{H}_2^{15}\text{NCHO}$ (см. работу⁵⁴) описывается в общем случае как система ABCX (X — ядро ^{15}N ,

С — формильный протон). Вращение вокруг частично-двойной связи С—N приводит в данном случае к обменному процессу типа



Экспериментальные исследования этого спектра при различных температурах были проведены Дальквистом и Форзеном⁵⁴ и приведены на рис. 8. Для расчета констант скоростей использован метод анализа полной формы линии. Процедура расчета включила в себя как необходимую первую стадию анализ спектра ABCX, в отсутствие обмена. В результате этого расчета получены значения химических сдвигов и констант связи (δ_{H} , J_{HH} , J_{NH}), которые были затем использованы при расчете спектров в обменном посредством программы DENS MAT^{54, 55}. Дальнейшая процедура состояла в подборе теоретического спектра, характеризующегося определенным значением k путем сопоставления с эксперимен-

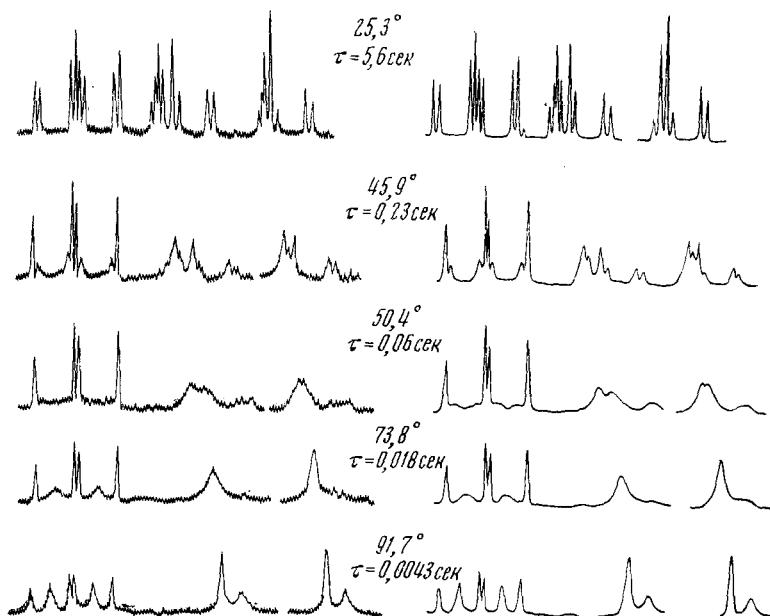


Рис. 8. Экспериментальные (слева) и теоретические спектры в формамиде $\text{H}_2^{15}\text{NCOH}$ (обмен типа $\text{ABCX} \rightleftharpoons \text{BACX}$) при различных температурах и константах скоростей (из работы⁵⁴)

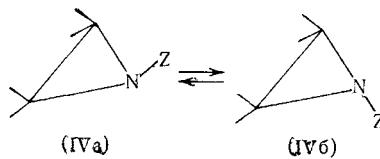
тальным (рис. 8) и последующем расчете параметров активации (табл. 4). Этот строгий подход позволил авторам существенно улучшить точности определения активационных параметров по сравнению с ранее опубликованными данными.

ТАБЛИЦА 4

Параметры активации в формамиде

Растворитель	E_a , ккал/моль	$\lg A$	ΔH^\neq , ккал/моль	ΔS^\neq , э. е.	$\Delta G^\neq 300^\circ$, ккал/моль	Ссылки на литературу
Метилпропилкетон	$19,2 \pm 0,2$	13,2	$18,2 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,6$	$17,55 \pm 0,2$	54
Ацетон	13 ± 8	—	—	—	—	56

В качестве другого примера рассмотрим инверсию в замещенных азидицинах^{57, 58}:

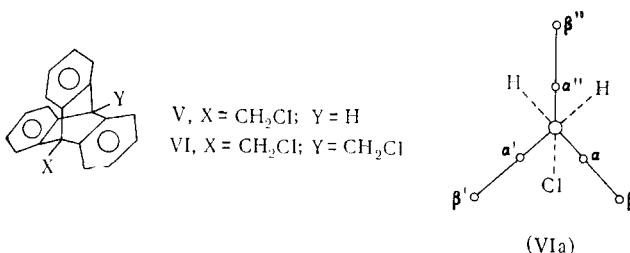


Спектр ПМР четырех протонов этого соединения описывается системой АА'ВВ'. В результате быстрой инверсии у атома азота, описываемой уравнением:



спектр превращается в синглет.

6. Несколько сложных спиновых систем рассмотрены теоретически Биншем и Клейером³¹ (в том числе $A_3B_3 \rightleftharpoons C_3D_3$, $A_3B_3 \rightleftharpoons B_3A_3$, $AA'BB' \rightleftharpoons CC'DD'$) с использованием свойств симметрии. Отметим, что указанные системы соответствуют верхней границе возможностей лучших современных ЭВМ^{30, 31}. Поэтому исследование динамических эффектов в сложных спиновых системах обычно сопряжено с рядом упрощающих предположений. Рассмотрим в качестве весьма показательного примера изучение заторможенного вращения вокруг связей $C_9—CH_2Cl$ в хлорметилтриптицинах⁵⁹ замещенных в 9- и 10-положениях (V, VI). Спектр исходного соединения (триптицина) состоит из двух групп сигналов с центром при 5,50 (мостиковые протоны) и при 7,50 и 7,00 *m. d.* (ароматические протоны).



Спектр последних достаточно прост и относится к типу AA'BB' вследствие высокой симметрии (C_9-C_{10} -ось третьего порядка). При замещении протонов в 9- и 10-положениях хлорметильными группами в спектре происходит существенные изменения. Обе части (A — часть спектра в большей степени) существенно уширины в спектре, измеренном при комнатной температуре. Можно предположить, что симметрия системы уменьшается вследствие заторможенности вращения группы CH_2Cl ; отдельная структура приведена в виде проекции Ньюмена (VIa). При нагревании спектр сужается, переходя к типу AA'BB' при температурах 100° (рис. 9). Оценки барьера вращения в данной системе привели к значению ΔG_{300}^{\neq} , равному 16 ккал/моль.

Аналогичные изменения наблюдаются и для моно-9 (CH_9Cl) замещенного триптиена⁶⁰, где спектр в случае быстрого вращения транс-формируется из весьма сложной суперпозиции ABCD спектров, характерных для каждого из колец, в сравнительно простой спектр ABCD типа. Обменный процесс в этом последнем случае является вырожден-

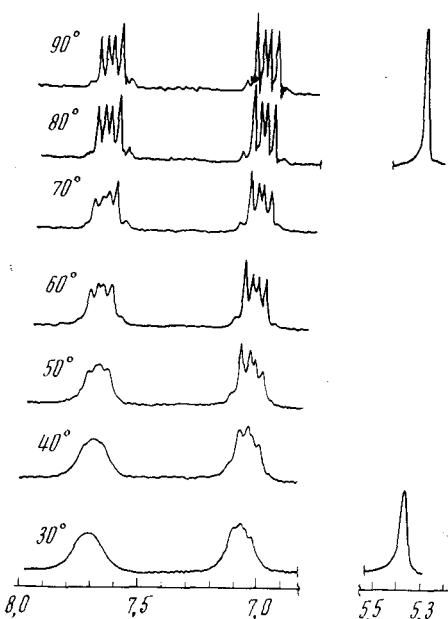
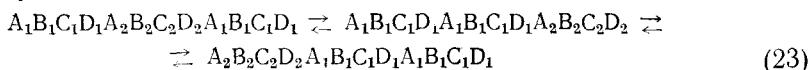


Рис. 9

Рис. 9. Спектры ПМР 9,10-дихлорметилтриптицина при разных температурах (из работы ⁵⁹)

Рис. 10. Зависимость $\lg (k/T)$ от $1/T$ для процесса вращения в 2-формилфуране по данным ЯМР и ультразвуковой релаксации (из работы ⁶²)

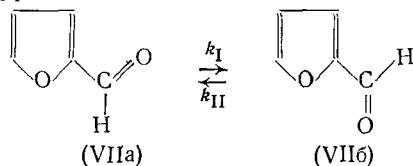
ным и может быть представлен схемой, включающей все двенадцать протонов молекулы:



Для дизамещенного соединения схема обмена будет еще более сложной из-за взаимного влияния хлорметильных групп, понижающих симметрию системы. Характерно, что в данных примерах спектры практически не поддаются анализу в условиях стереохимической жесткости.

V. СОЧЕТАНИЕ ДЯМР С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В ряде случаев точность измерения активационных параметров может быть существенно повышена за счет использования наряду с ДЯМР других методов измерения констант скоростей процессов ¹⁵. В качестве показательного примера рассмотрим исследование заторможенного вращения в 2-формилфуране:



В спектре ПМР этого соединения при комнатной температуре, альдегидный протон наблюдается в виде дублета дублетов с константами

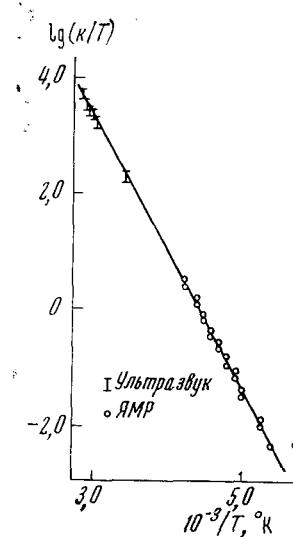


Рис. 10

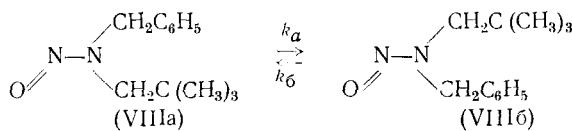
$J_{\text{СНО}(\text{H}_1)}=0,3$ Гц и $J_{\text{СНО}(\text{H}_2)}=0,77$ Гц. При понижении температуры до -115° наблюдаются два сигнала в области альдегидных протонов с соотношением интенсивностей 1 : 10. Эти сигналы представляют собой дублеты с расщеплениями 0,85 Гц (слабопольный сигнал) и 1,10 Гц (сильнопольный сигнал). На основании значений химических сдвигов было показано, что в большей концентрации присутствует изомер А, т. е. $k_{\text{II}}>k_{\text{I}}$, $\delta G = \Delta G_1 \neq -\Delta G_2 \neq 0$.

На основании температурно-зависимых спектров ПМР и использования уравнения Блоха в модификации Мак-Коннела для неравных p_A и p_B , были проведены расчеты параметров активации для процессов k_{I} и k_{II} ⁶¹.

Та же самая система была впоследствии исследована с помощью ультразвуковой релаксации¹⁵, которая позволяет изучить процессы установления равновесия, идущие со скоростями $10^5 \div 10^6$ Гц. На рис. 10 приведена зависимость $\lg k_A/T$ от $1/T$, в которой использованы результаты ЯМР и ультразвуковой релаксации совместно⁶². Использование расширенного диапазона температур ($-100 \div +90^\circ$) позволяет получить весьма надежные данные: $E_a = 11,5 \pm 0,5$ ккал/моль и частотный фактор $A = 2 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹.

Во многих случаях метод ДЯМР можно сочетать с «визуальными» кинетическими методами (см. табл. 1). Для вырожденных обменных процессов указанные методы применимы только в варианте изотопной метки¹. Для невырожденных обменных процессов применимы обычные методы измерения концентраций состояний (в том числе и метод ЯМР в режиме интегрирования сигналов). Рассмотрим пример исследования динамического процесса, в котором сочетались оба варианта ЯМР (естественно в соответствующем диапазоне температур).

Яшке и др.⁶³ исследовали равновесие и обмен в неопентилбензил-нитрозамине и обнаружили вращение вокруг частично двойной связи:



В области температур $0 \div 50^\circ$ скорости обоих процессов малы ($< 10^{-4}$ сек⁻¹), что позволяет исследовать медленное установление равновесия в системе с помощью интегрирования в спектрах ЯМР. Для этого выделяют чистый ротамер и наблюдают за появлением второго ротамера. В области температур от $+100^\circ$ и выше наблюдается постепенное уширение сигналов в спектре нитрозамина, что позволяет в этой области использовать спектроскопию ДЯМР. Авторы⁶³ провели полное рассмотрение различных способов расчета констант скоростей по спектрам ЯМР и пришли к выводу, что методы АП дают результаты, близкие методу АПФЛ. Учитывая разнообразие исходных форм линии и неопределенности в процедуре согласования экспериментальной и теоретической криевой спектра, авторы большей частью использовали методы АП (ширины линий, расстояние между сигналами). На рис. 11 приведена зависимость $\lg k_A$ от $1/T$, включающая как данные равновесного метода (интегрирование в низкотемпературной области), так и данные спектров ДЯМР (высокотемпературная область). Линейность этой зависимости позволяет сопоставить оба метода (табл. 5), что приводит к следующим показательным выводам: а) точность определения энергии активации с помощью спектров ДЯМР составляет $\pm 10\%$; б) эта точность существенно хуже точности, полученной с помощью равновесного метода ($\pm 1,5\%$);

в) при использовании данных обоих методов точность возрастает до 0,5%; г) во всех случаях точность определения ΔG^\neq превышает точность определения E_a .

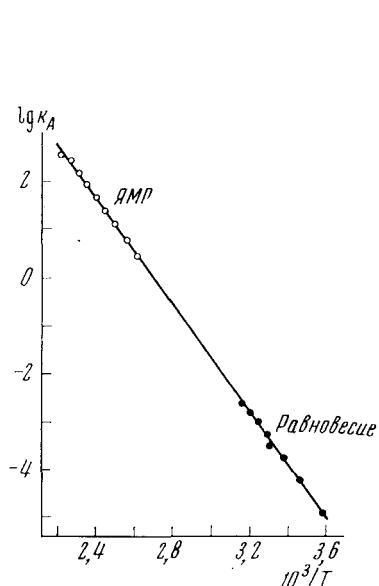


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для процесса изомеризации неопентилбензилнитрозамина (из работы⁶³)

Рис. 12. Спектры ПМР π -аллилпалладиевого комплекса: *a* — монорезонанс, *б* — облучение сигнала протона H_1 ; *в* — облучение сигнала протона H_2 (из работы⁶⁵)

Кроме того, расширение температурного интервала измерения констант скоростей возможно при применении различных модификаций ДЯМР. Мы ранее уже упоминали об использовании методов спинового эха, полезных при исследовании быстрых динамических процессов. В последнее время, для исследования обменных процессов при неслишком больших скоростях обмена применяется двойной магнитный резо-

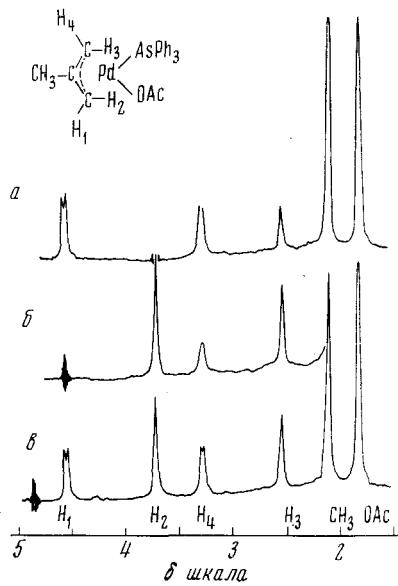
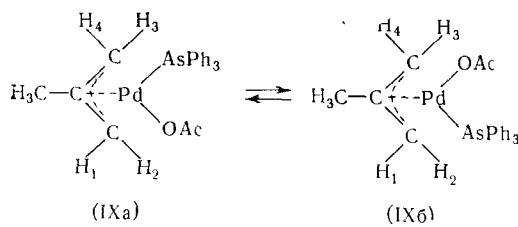


Рис. 12

Сравнение данных активации процесса VIIIa—VIIIb в неопентилнитрозамине по равновесному методу и по спектрам ЯМР⁶³

Метод	E_a , ккал/моль	$\lg A$	ΔG^\neq , ккал/моль	ΔS^\neq , э. е.	Интервал температур, °C
ДЯМР	$25,3 \pm 2,2$	$14,8 \pm 1,2$	22,0	+6,7	112—182
Равновесие (интегрирование)	$24,2 \pm 0,3$	$14,1 \pm 0,2$	22,1	+3,5	0—50
Среднее	$24,7 \pm 0,1$	$14,5 \pm 0,1$	22,0	+5,2	0—182

нанс (эффект передачи насыщения)⁶⁴. В качестве примера рассмотрим изучение псевдовращения в π -аллилпалладиевом комплексе⁶⁵. Этот же процесс иногда называют π -вращением⁶⁵.



В результате такого вращения спектр, первоначально состоящий из отдельных сигналов $H_1H_2H_3H_4$, несколько уширенных вследствие спин-спиновых взаимодействий, усредняется при нагревании так, что протон H_1 обменивается с H_4 , а протон H_2 с H_3 .

Доказательство существования обменного процесса на медленных стадиях было проведено в данном случае с использованием методов двойного резонанса. Наиболее подробное описание такого способа дано в обзоре Гоффмана и Форзена⁶⁴, посвященном различным приложениям двойного резонанса.

В самом деле, если представить себе систему, в которой ядро может занимать позиции A и X , то на основании уравнений Блоха—Мак-Коннела можно записать для продольной намагниченности ядра A

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0^A - M_z^A}{T_{1A}} - \frac{M_z^A}{\tau_A} + \frac{M_z^B}{\tau_B} \quad (24)$$

где M_0 — равновесная намагниченность, τ_A — время жизни состояния A. Если насыщать с помощью второго высокочастотного поля сигнал ядра B (т. е. $M_z^B \rightarrow 0$), то получим:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0^A}{T_{1A}} - \frac{M_z^A}{\tau_{1A}} \quad (25)$$

где

$$\frac{1}{T_{1A}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{T_{1A_2}}$$

Решение этого уравнения для случая равновесия дается формулой:

$$M_z^A(t \rightarrow \infty) = M_0^A \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}} \quad (26)$$

Таким образом, с ростом скорости обмена ($\tau/T_{1A} \rightarrow 0$) намагниченность в состоянии А падает. Этот эффект получил название эффекта передачи насыщения (ЭПН).

Если теперь облучить сигнал протона H_1 вторым высокочастотным полем, то происходит падение интенсивности сигнала протона H_4 , связанного с H_1 обменом. Соответственно, при облучении сигнала протона H_2 падает интенсивность сигнала протона H_3 (рис. 12). Таким образом, доказательством существования динамического процесса не потребовало температурных измерений.

Соотношение (26) может быть в принципе использовано для проведения измерения времени жизни τ (по степени падения интенсивности сигнала состояния А). Однако существуют определенные затруднения при проведении таких измерений (неполное насыщение сигнала состоя-

ния В, учет времени релаксации T_{1A}). При использовании ЭПН возможно в принципе измерение более медленных процессов, чем в случае монорезонанса, поскольку, как правило, $T_1 > T_2$ и, следовательно, можно ожидать, что ЭПН будет заметен на более ранних стадиях обмена, чем эффект уширения линии (τ/T_2).

Расширение температурного интервала измерения констант скорости возможно также при использовании спектроскопии углеродного магнитного резонанса (УМР). Как правило, регистрация спектров углеродного резонанса происходит в режиме развязки от протонов, что позволяет получить существенное улучшение соотношения сигнал/шум вследствие коллапса мультиплетной структуры, а также в результате эффекта Оверхаузера. Это обуславливает первое преимущество спектроскопии УМР (в сравнении с ПМР), поскольку нет необходимости вводить поправки на мультиплетность спектров. Кроме того, диапазон химических сдвигов ядер углерода примерно в тридцать раз превышает диапазон химических сдвигов протонов. Как следует из уравнения (11), для ширины линии в случае быстрого обмена, появляется возможность измерять более быстрые процессы. В самом деле, для констант скоростей, измеряемых в верхнем пределе быстрого обмена имеем;

$$k_C/k_H = (\Delta v_C)^2 / (\Delta v_H)^2 \simeq (30)^2 \gamma_C^2 / \gamma_H^2 \simeq 45$$

где Δv_C , Δv_H — диапазоны химических сдвигов (в Гц) для ^{13}C и ^1H спектров, соответственно. Как правило оказывается, что это позволяет проводить измерение констант скоростей по спектрам ЯМР при температурах на 50—60° более высоких, чем в спектрах ПМР. Пример использования ЯМР для этой цели приведен в разделе VI.

VI. ФЛУКТУИРУЮЩИЕ ИЛИ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ НЕЖЕСТКИЕ МОЛЕКУЛЫ

При рассмотрении круга динамических явлений, которые изучаются с помощью спектроскопии ДЯМР, легко выделить две основные группы, а именно меж- и внутримолекулярные процессы. Межмолекулярные процессы в настоящем обзоре не затрагиваются, приводятся только ссылки на достаточно полные и компетентные обзоры по общим^{7, 8} и специальным вопросам (протонный обмен в спиртах, кислотах и т. д.⁶⁶, процессы диссоциации — рекомбинации в металлоорганических соединениях⁶⁷). Ряд примеров внутримолекулярных процессов приведен в разделах III—V. Следует также указать на ряд современных обзоров, посвященных вращениям вокруг различных типов частично-двойных или стерически-затрудненных связей¹⁰, инверсиям разнообразных циклических органических молекул⁶⁸.

В последнее время спектроскопия ДЯМР все шире используется для исследования различных перегруппировок, т. е. таких процессов, в которых в отличие от вращений и инверсий происходит разрыв одних связей и образование новых. Особый теоретический интерес представляют собой вырожденные внутримолекулярные перегруппировки, в ходе которых молекула переходит «сама в себя». Отдельные структуры, возникающие в ходе таких перегруппировок, называют мгновенными структурами. В отличие от классического способа исследования перегруппировок — метода изотопной метки — спектроскопия ДЯМР, во-первых, связана со значительно меньшими техническими трудностями, а, во-вторых, позволяет исследовать быстрые процессы (табл. 1).

Примеры вырожденных перегруппировок чрезвычайно разнообразны и встречаются в органических⁶⁹, неорганических⁷⁰ и металлоорганических⁷¹ системах. Для обозначения систем, способных к вырожденным

процессам, было предложено несколько терминов: стереохимические не-
жесткие системы (Мюттертиз⁷⁰), флюктуирующие молекулы (Дёргинг и
Рот⁶⁹, Коттон⁷¹).

Пожалуй, наиболее впечатляющей флюктуирующей молекулой яв-
ляется бульвален, соединение, существование которого было предсказано
Дёргингом и Ротом⁶⁹. Сам бульвален был получен и охарактеризован
Шредером⁷². При достаточно низ-
кой температуре спектр бульвалена
состоит из двух плохо разрешенных
мультиплетов (рис. 13). Сигнал при
5,65 м. д. соответствует шести оле-
финовым протонам, сигнал при
2,08 — остальным четырем протонам.
Интересно отметить, что протон у
третичного атома углерода дает ре-
зонанс в той же области, что и про-
тоны трехчленного цикла, вероятно,
в результате магнитно-анизотропно-
го влияния этого цикла. При нагре-
вании выше 0° обнаруживается
уширение обоих групп сигналов,
причем более быстро уширяется
сигнал, находящийся в сильных по-
лях. При дальнейшем нагревании
(до 100°) возникает синглет для всех
протонов (рис. 13) со сдвигом 4,42
м. д.

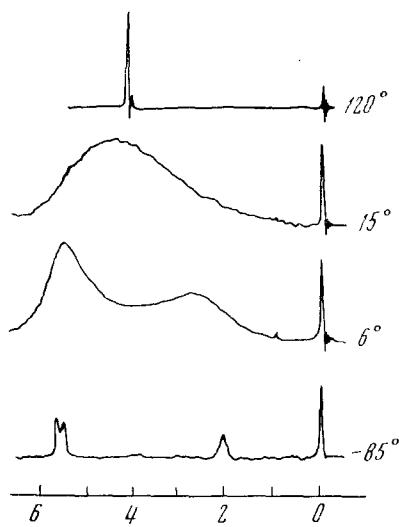


Рис. 13

Рис. 13. Спектр ПМР бульвалена, измеренный при разных температурах

Рис. 14. Экспериментальные и теоретические (а и б соответственно) спектры ПМР мо-
ноацетатонафтазарина при разных температурах (из работы⁷³)

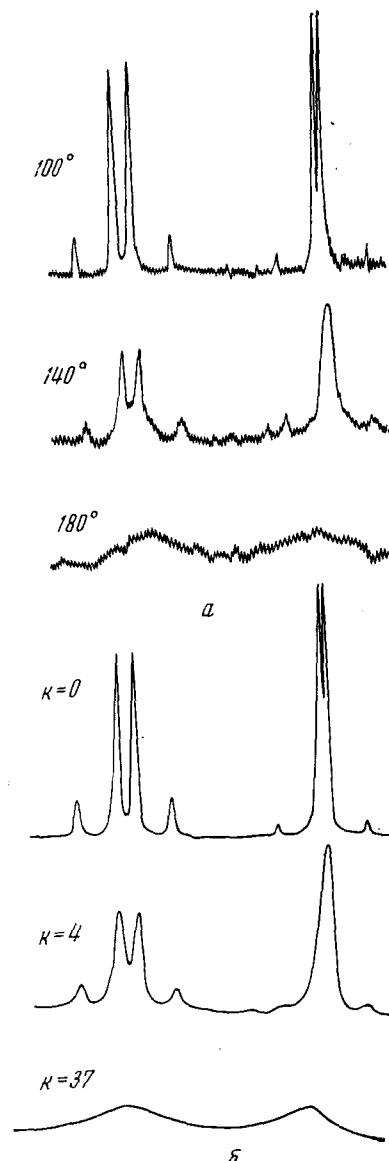
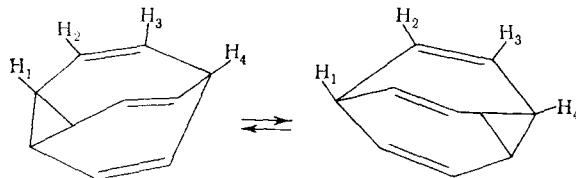


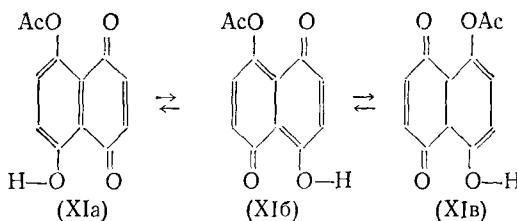
Рис. 14

Очевидно, что в рассматриваемой системе имеет место обмен, затрачивающий все позиции. Один шаг такого обмена приведен ниже:



при этом протон H_1 «перегруппировывается» в H_4 , H_3 в H_2 , H_4 в H_1 , H_2 в H_3 . На следующей стадии перегруппировки олефиновые протоны H_2 и H_3 могут поменять позиции с протонами у предельных атомов углерода и т. д. Многообразие путей подобного динамического процесса и отдельных мгновенных структур (по подсчетам⁶⁹ число таких реализаций составляет 1 209 600) и дало основания Дерингу⁶⁹ для введения термина «флуктуирующие» молекулы. Саундерс и Хаген⁴⁶, используя программу для многопозиционного обмена, рассчитали энергию активации вырожденной перегруппировки в бульвалене и нашли, что энергия активации E_a равна 11,8 ккал/моль, а энтропия активации близка нулю.

Интересная перегруппировка обнаружена Колдером и др.⁷³ при исследовании температурно-зависимых спектров ацетатонафтазарина (XI):

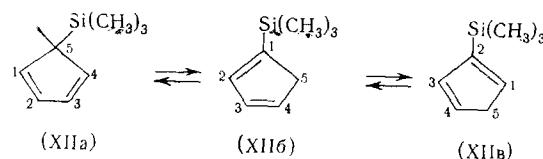


Спектр ПМР (100 МГц) этого соединения, измеренный при 100° (рис. 14) обнаруживает две группы сигналов, дающих спектры типа АВ: при 6,70 и 6,67 м. д. с константой J_{HH} , равной 10 Гц и при 7,20 и 7,10 м. д. с константой J_{HH} , равной 8,1 Гц. На основании спектральных данных можно отнести сигналы в сильных полях к протонам хиноидного кольца. При нагревании выше 140° сигналы начинают уширяться, что свидетельствует о протекании динамического процесса по типу $A_1 \rightleftharpoons A_2$, $B_1 \rightleftharpoons B_2$. Можно предположить, что в ходе динамического процесса образуется продукт (XIb), являющийся промежуточным (но не переходным), что соответствует «прыжку» протона в водородной связи. Однако спектры ПМР не обнаруживают наличия продукта (XIb), таким образом, ацетильная перегруппировка и протонный сдвиг происходят синхронно.

Для оценки параметров перегруппировки были рассчитаны теоретические спектры с использованием программы DNMR. Свободная энергия активации этого процесса оказалась равной 22,5 ккал/моль. Авторам не удалось достичь условий быстрого обмена даже при 180°, однако имеющиеся данные позволяют предположить, что ацетильный обмен происходит внутримолекулярно. Можно полагать, что при высоких температурах должен наблюдаться один спектр типа АВ.

В качестве примера флуктуирующей металлоорганической молекулы рассмотрим циклопентадиенильное соединение кремния $C_5H_5Si(CH_3)_3$ ³⁹, ⁷⁴. В результате протекания прототропной перегруппировки, характерной

также для самого циклопентадиена⁷⁵, и его алкилпроизводных⁷⁶, это соединение может реализоваться в одной из форм (XII):



Этот процесс невырожден и в общем случае характеризуется сложными кинетическими и равновесными параметрами. Однако до температур 100° константы скорости прототропной перегруппировки не велики, так что процесс остается медленным в шкале времени ЯМР.

В спектре ПМР, измеренном при комнатной температуре, обнаруживаются сигналы всех трех изомеров (XII) [в растворе $C_5H_5Si(CH_3)_3$ в бензоле наблюдают три сигнала метильных групп с отношением интенсивностей $A:B:V=90:9:1$]. Как следует из интегральных измерений равновесие в $C_5H_5Si(CH_3)_3$ смещено в сторону изомера А. Кроме того для этого изомера отмечен второй динамический процесс — металлотропная перегруппировка, схема которой приведена на рис. 15.

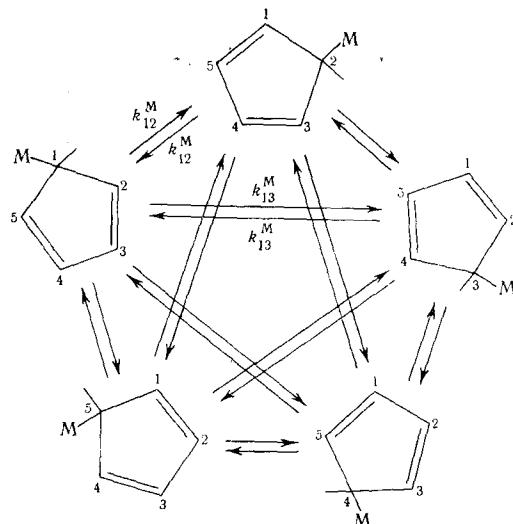


Рис. 15. Схема вырожденной металлотропной перегруппировки в циклопентадиенильных производных металлов C_5H_5M

В спектре ПМР при температурах -20° и ниже наблюдается спектр типа АА'ВВ'Х (рис. 16), соответствующий спектру изомеру (ХIIa), где Х — метиновый протон (при 3,00 м. д.). При нагревании наблюдаются следующие стадии динамического процесса: уширение мультиплетной структуры, слияние сигналов в АА'ВВ' части, коллапс всех сигналов и возникновение одного сигнала (синглета) при 5,87 м. д.*

Для более тяжелых металлов (Sn, Hg, Au) медленные скорости миграции металла в циклопентадиенильных соединениях достижимы только при очень низких температурах ($\sim -150^\circ$) и становится затрудни-

* На рис. 16 последние стадии динамического процесса не показаны, поскольку при высоких температурах циклопентадиенильные соединения кремния достаточно быстро димеризуются.

Рис. 16. Спектры ПМР (100 МГц) $C_5H_5Si(CH_3)_3$ при разных температурах. Сигналы помеченные (*) соответствуют примесям винильных изомеров (из работы ³⁹)

Рис. 17. Спектры ЯМР ^{13}C триметилстанилцикlopентадиена при различных температурах (из работы ⁷⁸)

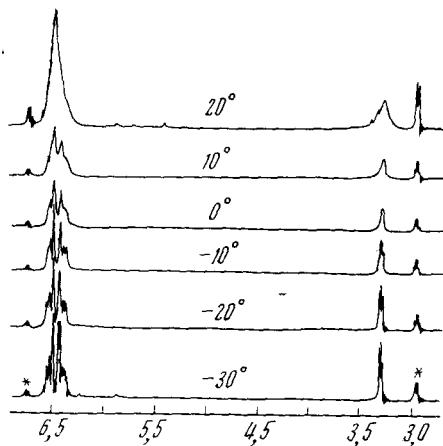


Рис. 16

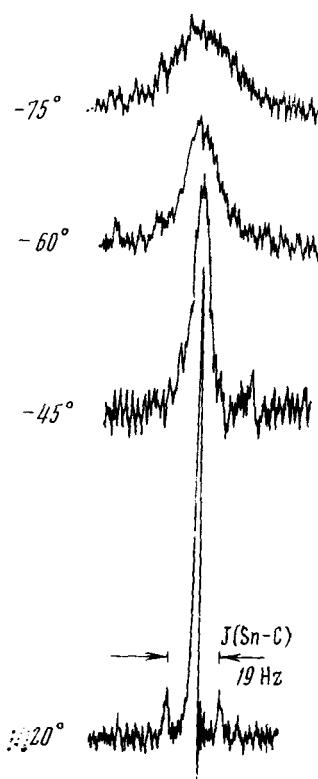
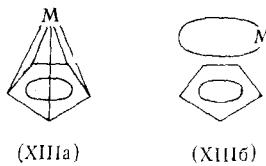


Рис. 17

тельным провести выбор между альтернативными структурами: истинным (XIIIa) и эффективным (XIIIb) центрально-симметричным комплексом. В таких случаях полезно использовать спектроскопию ЯМР ^{13}C (см. раздел V).



(XIIIa)

(XIIIb)

Проиллюстрируем это положение одним конкретным примером. В цикlopентадиенилтриметилстанинане $C_5H_5Sn(CH_3)_3$ миграция металла по кольцу происходит с такой малой энергией активации (~ 6 ккал/моль ⁷⁷), что в протонных спектрах ширина линии остается меньшей 1 Гц вплоть до температур порядка -80° (максимально достижимые температуры при использовании CS_2 в качестве растворителя). В углеродных спектрах ⁷⁸ (см. рис. 17) существенное уширение наблюдается уже при -45° .

Точный анализ форм линий в спектре ЯМР при обмене позволяет в некоторых случаях определить механизм обменного процесса. В частности, в цикlopентадиенильных производных металлов в принципе возможно провести выбор одного из следующих механизмов ⁷⁹ (рис. 18). Механизм (а) соответствует 1,2-сдвигу металла, (б) — 1,3-сдвигу. Меха-

низмы (в) и (г) соответствуют равновероятной миграции в любое положение кольца. Такая миграция может осуществляться через центрально-симметрическое переходное состояние (путь в) или посредством межмолекулярного обмена (путь г). До самого последнего времени разделение этих механизмов представлялось проблематичным как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения.

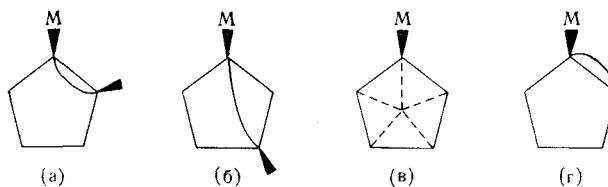


Рис. 18. Схема возможных путей миграции металла в циклопентадиенильных соединениях. Внутримолекулярные — а — 1,2-сдвиг, б — 1,3-сдвиг; в — через центрально-симметрическое переходное состояние; г — межмолекулярная миграция.

Экспериментальное определение преимущественного сдвига было впервые осуществлено Коттоном и сотр.⁷⁹ на основании факта несимметричного коллапса в спектрах ДЯМР. Впоследствии эта идея была использована во многих работах^{39, 48, 77, 78}, посвященных флюктуирующему поведению циклопентадиенилов различных металлов.

Следуя работам^{79, 78}, можно допустить, что в схеме, представленной на рис. 15, отнесение линий таково, что 1,4-протонам изомера (XIIa) принадлежит слабопольный сигнал в общем спектре $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$. Тогда в ходе одного акта миграции произойдет изменение частот протонов (см. табл. 6), различное для разных механизмов миграции.

Таким образом, в случае 1,2-сдвига сигнал A сливаются с сигналами B и X , а сигнал B с A и с другим B (нуль-обмен) (табл. 6). Поэтому сигналы протонов A будут уширены в большей степени, чем сигналы протонов B . Таким образом, на той стадии обмена, когда константа скорости миграции сравнима с величиной сдвига $\Delta\nu_{\text{AB}}$ (выраженном в единицах частоты, Hz), может наблюдаться несимметричное уширение сигналов в олефиновой области. Очевидно, что в случае альтернативного отнесения: $\delta_{\text{A}} = \delta_{2, 3}$, $\delta_{\text{B}} = \delta_{1, 4}$; в большей степени уширяется сигнал B .

При рассмотрении ПМР спектров $\text{C}_5\text{H}_5\text{Si}(\text{H}_3)_3$ при температурах вблизи 0° (рис. 16) обнаруживается, что сильнополный сигнал в $\text{AA}'\text{BB}'$ -части уширяется в большей степени. К сожалению, *a priori* нельзя привести отнесение сигнала в олефиновой части спектра. Детальный анализ спектра с применением методов двойного резонанса в условиях стереохимической жесткости³⁹ показал, что $\delta_{\text{A}} = \delta_{2, 3}$, $\delta_{\text{B}} = \delta_{1, 4}$. Таким образом, миграция кремния в циклопентадиенильных соединениях происходит путем 1,2-сдвига. Подчеркнем, что в выборе механизма преимущественного сдвига правильное отнесение сигналов имеет решающее значение.

ТАБЛИЦА 6
Перестановки ядер при обменах по типу 1,2- и 1,3-сдвига

Положение протона	Положение сигналов в спектре ($\delta_{\text{A}} > \delta_{\text{B}}$)		
	начальное	конечное	
		1,2-сдвиг	1,3 сдвиг
5	X	A	B
1	A	B	B
2	B	B	A
3	B	A	X
4	A	X	A

Исключение остальных механизмов миграции обычно не представляет труда. При миграции через центрально-симметричное состояние или при межмолекулярном обмене несимметричное уширение не наблюдается. Два последних механизма можно различить, используя дополнительные данные, в частности, по зависимости скорости миграции от растворителя и от концентрации раствора.

При расчете параметров активации металлотропной перегруппировки мы сталкиваемся с трудностями, достаточно общими для того, чтобы их не отметить особо. Эти трудности, в первую очередь, связаны с наличием сильной связи спинов, что проявляется в сложной мультиплетной структуре сигналов в отсутствие обмена (спектры типа AA'BB'X). Определенные технические трудности, связанные с большим объемом вычислений, вытекают из многопозиционности рассматриваемого обмена (пятипозиционный обмен с учетом магнитной неэквивалентности) (раздел IV). В пределе медленного обмена для расчета констант скоростей можно использовать ширину линии метинового протона. Предполагая, что миграция происходит по механизму 1,2-сдвига можно записать для ширин линий сигналов A, B и X³⁹:

$$\begin{aligned}\pi\delta v_A &= \left(\frac{1}{T_2}\right)_A + \frac{1}{\tau} \\ \pi\delta v_B &= \left(\frac{1}{T_2}\right)_B + \frac{1}{2\tau} \\ \pi\delta v_X &= \left(\frac{1}{T_2}\right)_X + \frac{1}{\tau}\end{aligned}\quad (28)$$

В области быстрого обмена можно исходить из приближений $\delta_A = \delta_B$; $p_A = 4/5$, $p_X = 1/5$. На основании соотношения (11) можно получить

$$k_{\text{эфф}} \approx \frac{1,61 \cdot (\Delta v)^2}{\Delta v_{1/2} - (\Delta v_{1/2})^*} \quad (29)$$

где Δv — расстояние в Гц между АВ- и X-частями спектра, $\Delta v_{1/2}$ — ширина линии при бесконечно быстром обмене.

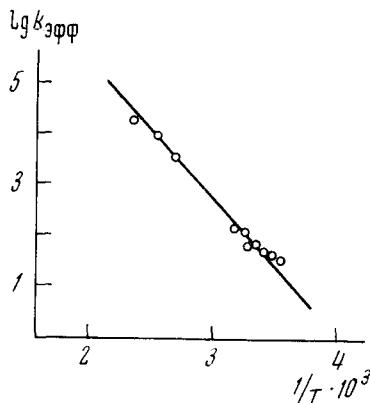
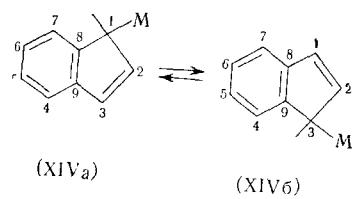


Рис. 19. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для процесса металлотропной перегруппировки в соединении $C_5H_5Si(CH_3)_3$ (из работы³⁹)

Для случая миграция в соединении $C_5H_5Si(CH_3)_3$ зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от величины $1/T$ приведены на рис. 19. Можно отметить следующие особенности: в области низких температур значения $k_{\text{эфф}}$ несколько превы-

шает $k_{\text{ист.}}$, поскольку имеется вклад в ширину линии за счет начальной диполь-дипольной релаксации и мультиплетности структуры. С другой стороны, в области высоких температур значения $k_{\text{эфф}}$ несколько занижены по сравнению с $k_{\text{ист}}$ вследствие пренебрежения релаксационным членом $(1/T_2)$ в уравнении (28). Экстраполяция по каждому из участков приводит, таким образом, к заниженным значениям энергии активации E_a . Линейная аппроксимация зависимости $\lg k$ от $1/T$ приводит к значениям энергии активации E_a и энтропии активации ΔS^* , равным соответственно 13 ккал/моль и $-9,2$ э. ед.³⁹.

Миграция металла обнаруживается также и в инденильных производных^{80, 81}:



элементов IV б группы. В спектрах ПМР этих соединений наблюдаются сложные температурные зависимости, на основании которых представляется затруднительным проведение расчета констант скоростей. Эти затруднения в первую очередь вызваны перекрыванием сигналов протонов ароматического и пятичлененного колец. При низких температурах [−30°, $M=Sn(CH_3)_3$] спектр протонов распадается на две части ABCD (ароматические протоны 4, 5, 6, 7) и ABX (протоны 3, 2 и 1, соответственно). При нагревании, в спектре 1H происходит постепенное уширение сигналов обменивающихся протонов H_1 и H_3 ; при этом спектр ароматических протонов переходит в спектр системы AA'BB', а спектр протонов 1, 2 и 3 трансформируется в систему A_2B . В связи с внутримолекулярностью процесса миграции мультиплетность в спектрах не исчезает, а усредняется, т. е. например, константа J_{AB} для усредненного спектра типа A_2B (протоны 1, 2, 3) равна $\frac{1}{2}(J_{12}+J_{23})$, где J_{12} и J_{23} — константы связи для мгновенной структуры (XIVa).

Трудности расчета констант скоростей в сильно-связанных спиновых системах с перекрыванием сигналов в спектрах ПМР, можно обойти при использовании спектров ^{13}C в режиме развязки от протонов. В этом режиме спектры углерода — ^{13}C не содержат расщеплений от спиновой связи с протонами. Таким образом, становятся применимыми уравнения Блоха — Мак-Коннела (см. раздел II).

На рис. 20 приведены спектры $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (25,1 МГц) trimетилстанилиндана $\text{C}_9\text{H}_7\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, измеренные в диапазоне температур⁸¹. При комнатной температуре (и ниже) спектр ^{13}C соответствует стереохимически жесткой структуре (XIVa). Отнесение сигналов к отдельным атомам углерода дано на спектре (рис. 20). Благодаря отсутствию спин-спинового взаимодействия удается исследовать обменный процесс сразу для нескольких пар сливающихся сигналов, а именно C_1-C_3 , C_4-C_7 , C_8-C_9 (сигналы атомов C_5 и C_6 совпадают в пределе медленного обмена). Сопоставление экспериментальных и теоретических кривых спектра, проведенное в рамках метода АПФЛ, позволило оценить энергию активации этого процесса: $E_a = 13,8 \text{ ккал/моль}$, $\Delta G^{\neq}{}_{300} = 15,3 \text{ ккал/моль}$.

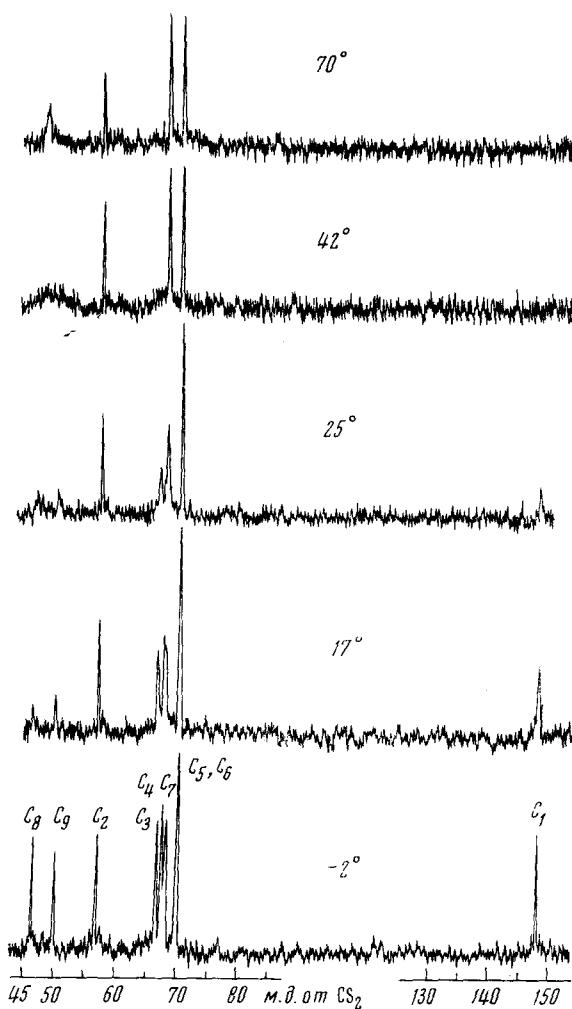


Рис. 20. Спектры ЯМР ^{13}C trimетилстанилилдена с развязкой от протонов при разных температурах (из работы ⁸¹)

Флуктуирующее поведение представляет значительный теоретический интерес, поскольку оно позволяет с единой точки зрения описать структурные и кинетические особенности некоторых молекулярных систем. Можно полагать, что спектроскопия ДЯМР приведет к открытию новых классов молекул такого типа и позволит ввести количественные характеристики при построении теории флуктуирующего поведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Бенсон, Химическая кинетика, «Мир», М., 1968.
2. К. Лейблер, Кинетика химических реакций, «Мир», М., 1966.
3. С. Глесстон, К. Лейблер, Т Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.
4. Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Наука», 1968.
5. H. S. Gutowsky, A. Saikia, J. Chem. Phys., **91**, 1688 (1953).

6. H. S. Gutowsky, D. McCull, C. P. Slichter, Там же, **21**, 279 (1953).
7. L. W. Reeves, Adv. in Physic. Organic. Chem., 1965, т. 3.
8. C. S. Johnson, Adv. in Magn. Resonance, 1965, т. 1.
9. R. M. Lynden-Bell, Progress in NMR Spectroscopy, 1967, т. 2.
10. H. Kessler, Angew. Chemie, **82**, 237 (1970).
11. G. Binsch, Topics in Stereochemistry, Intersci. Publ. N.-Y., 1968, т. 3.
12. F. A. Bovey, NMR spectroscopy, Acad. Press, N.-Y., 1968.
13. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, ЯМР-спектроскопия в органической химии, «Химия», 1967.
14. E. L. Muetttertis, Inorg. Chem., **4**, 769 (1965).
15. R. A. Pethrick, E. Wynn-Jones, Quart. Rev., **23**, 301 (1969).
16. H. S. Gutowsky, C. H. Holm, J. Chem. Phys., **25**, 1228 (1956).
17. E. L. Hahn, D. E. Maxwell, Phys. Rev., **88**, 1070 (1952).
18. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **28**, 430 (1958).
19. Ч. Сликтер, Принципы магнитного резонанса, «Мир», 1969.
20. S. Meiboom, J. Chem. Phys., **34**, 375 (1961).
21. K. I. Dahlqvist, Acta chem. Scand., **24**, 683 (1970).
22. M. T. Rogers, J. C. Woodbrey, J. Phys. Chem., **66**, 540 (1962).
23. C. P. Corio, Structure of High Resolution NMR Spectra, Acad. Press, N. Y., 1966.
24. M. Takeda, E. O. Stejskal, J. Am. Chem. Soc., **82**, 25 (1960).
25. A. Loevenstein, S. Meiboom, J. Chem. Phys., **27**, 1067 (1957).
26. L. W. Reeves, K. H. Shaw, Canad. J. Chem., **49**, 3671 (1971).
27. L. W. Reeves, R. C. Shaddock, R. N. Shaw, Там же, **49**, 3683 (1971).
28. J. I. Kaplan, J. Chem. Phys., **28**, 278 (1958).
29. S. Alexander, Там же, **37**, 967, 974 (1962).
30. G. Binsch, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1304, (1969).
31. D. A. Kleier, G. Binsch, J. Magn. Resonance, **3**, 146 (1970).
32. F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm, A. J. Berlin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 386 (1962).
33. F. A. Bovey, E. W. Anderson, F. P. Hood, R. L. Kornegay, J. Chem. Phys., **40**, 3099 (1964).
34. F. A. Anet, A. J. R. Bourne, J. Am. Chem. Soc., **89**, 760 (1967).
35. P. T. Inglefield, E. Crakower, L. W. Reeves, R. Stewart, Mol. Phys., **15**, 63 (1968).
36. J. D. Roberts, Chem. in Britain, **1966**, 529.
37. A. Allerhand, F. Chen, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **42**, 3040 (1965).
38. I. C. Colder, P. J. Garratt, F. Sondheimer, Chem. Commun., **41** (1967).
39. N. M. Sergeyev, G. I. Avramenko, A. V. Kisim, V. A. Korenevsky, Yu. A. Ustynyuk, J. Organometal. Chem., **32**, 55 (1971).
40. A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas, R. A. Meinzer, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3185 (1965).
41. J. Jonas, A. Allerhand, H. S. Gutowsky, Там же, **42**, 3396 (1965).
42. А. Леше, Ядерная индукция, ИЛ, М., 1966.
43. R. A. Sack, Mol. Phys., **1**, 163 (1958).
44. M. Saunders, Tetrahedron Letters, **1963**, 1699.
45. R. J. Kurland, M. B. Rubin, W. B. Wise, J. Chem. Phys., **40**, 2426 (1964).
46. M. Saunders, E. L. Hagen, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2436 (1968).
47. J. P. Maher, K. Yandle, J. Chem. Soc., (A), **1970**, 1339.
48. G. M. Whitesides, J. M. Fleming, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2855 (1967).
49. K. Spaargaren, P. K. Korver, P. J. van der Haak, Th. J. de Boer, Org. Magn. Resonance, **3**, 605 (1971).
50. R. J. Kurland, M. B. Rubin, W. B. Wise, J. Chem. Phys., **40**, 2426 (1964).
51. Э. Элиел, Н. Аллинджер, С. Энжиал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, «Мир», М., 1969.
52. R. A. Newmark, C. H. Sederholm, J. Chem. Phys., **43**, 602 (1965).
53. F. J. Weigert, M. B. Winstead, J. I. Garrela, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7359 (1970).
54. T. Drakenberg, S. Forssen, J. Phys. Chem., **74**, 1 (1970).
55. K. I. Dahlqvist, S. Forssen, Acta chim. Scand., **24**, 651 (1970).
56. B. Sunners, L. H. Piette, W. C. Schneider, Canad. J. Chem., **38**, 681 (1960).
57. S. J. Brois, J. Am. Chem. Soc., **90**, 506 (1968).
58. R. G. Kostyanovsky, Z. E. Samoilova, J. J. Chervin, Tetrahedron Letters, **1968**, 5997.
59. N. M. Sergeyev, K. F. Abdulla, V. R. Skvarchenko, Chem. Commun., **1972**, 368.
60. Yu. K. Grishin, N. M. Sergeyev, O. A. Subbotin, Yu. A. Ustynyuk, Mol. Phys., **25**, 297 (1973).
61. K.-I. Dahlquist, S. Forssen, J. Phys. Chem., **69**, 4062 (1965).
62. R. A. Pethrick, E. Wynn-Jones, J. Chem. Soc., (A), **1969**, 713.

63. A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin, A. Manschreck, *J. Mol. Spect.*, **31**, 14 (1969).
64. R. A. Hoffman, S. Forseen, *Progress in NMR Spectroscopy*, Perg. Press, Oxford, 1968, т. 1, стр. 173.
65. P. W. N. M. van Leeuwen, A. P. Praat, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 483 (1970).
66. A. Loewenstein, T. M. Connor, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **67**, 280 (1963).
67. T. L. Brown, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 23 (1968).
68. H. Booth, *Progress in NMR Spectroscopy*, Perg. Press, 1970, т. 6.
69. W. von E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem.*, **75**, 27 (1963).
70. E. L. Muettertis, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 266 (1970).
71. F. A. Cotton, *Там же*, **1**, 257 (1968).
72. G. Schröder, *Angew. Chem.*, **75**, 722 (1963).
73. I. C. Calder, D. W. Cameron, M. O. Sidell, *Chem. Communns.*, **1971**, 380.
74. H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 313 (1965).
75. W. Roth, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1009.
76. V. A. Mironov, E. V. Sobolev, A. N. Elizarova, *Tetrahedron*, **19**, 1939 (1963).
77. A. V. Kisim, V. A. Korenevsky, N. M. Sergeyev, Yu. A. Ustyuyuk, *J. Organometal. Chem.*, **34**, 93 (1972).
78. Yu. K. Grishin, N. M. Sergeyev, Yu. A. Ustyuyuk, *Org. Magn. Resonance*, **4**, 377 (1972).
79. M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4371 (1966).
80. P. E. Rakita, A. Davison, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 407 (1970).
81. N. M. Sergeyev, Yu. K. Grishin, Yu. K. Luzikov, Yu. A. Ustyuyuk, *Там же*, **38**, Cl (1972).

МГУ им. М. В. Ломоносова
Химический факультет
Лаборатория ядерного магнитного резонанса
