

УДК 543.422.25

ПАРАМАГНИТНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

B. K. Воронов

В данной статье иллюстрируется эффективность метода исследования строения органических лигандов, основанного на использовании особенностей спектров ядерного магнитного резонанса парамагнитных комплексов. Библиография — 109 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	432
II. Ядерно-магнитный резонанс в парамагнитных системах	432
III. Анализ спектров ядерного магнитного резонанса с использованием явления ЯМР в парамагнитных комплексах	436
1. Комплексы элементов первой переходной группы	437
2. Комплексы редкоземельных элементов	443

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что первая работа по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) в парамагнитных системах была опубликована в 1949 г.¹, наиболее плодотворные исследования в этой области относятся к последним десяти годам, что совпало с общим прогрессом техники ЯМР-спектроскопии. Работы выполненные за рубежом Мак-Коннеллом, Итоном и др., а в СССР — Молиным с сотр. существенно расширили наши представления о механизме электронно-ядерного (сверхтонкого) взаимодействия в парамагнитных системах. Кроме того, работы, опубликованные в 1968—1972 гг. показали, что специфику ЯМР парамагнитных комплексов можно с успехом использовать для изучения строения органических лигандов.

II. ЯДЕРНО-МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПАРАМАГНИТНЫХ СИСТЕМАХ

Использование метода ЯМР для изучения электронной и геометрической структуры органических лигандов основывается на особенностях спектров ЯМР парамагнитных соединений^{2,3}. Если резонирующее ядро (например протон) входит в состав парамагнитной молекулы, т. е. молекулы, имеющей нескомпенсированный электронный спиновый момент, то оно подвергается дополнительному магнитному влиянию со стороны электронного спина. Это приводит к уширению, а также к парамагнитным сдвигам (контактным и псевдоконтактным) резонансных линий по сравнению с шириной и положением линий в спектрах ЯМР диамагнитных соединений. Контактный сдвиг наблюдается в тех случаях, когда вероятность пребывания неспаренного электрона в месте расположения резонирующего ядра отлична от нуля. Этот сдвиг пропорционален константе протон-электронного взаимодействия и (в случае незначительного

спин-орбитального взаимодействия) определяется выражением²:

$$\omega_k = -A \cdot \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \cdot \frac{g\beta S(S+1)}{3kT} \quad (1)$$

где: γ_e и γ_n — гиromагнитные отношения для электрона и протона; g — есть g -фактор парамагнитного соединения; S — спин комплекса; β — магнетон Бора; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана.

Значение A , которое может быть как положительным, так и отрицательным, определяется магнитным моментом неспаренных электронов парамагнитной частицы и ориентацией неспаренного электрона на данном протоне. Согласно формуле Ферми:

$$A = \frac{4}{3} \pi g \beta g_n \beta_n \rho(N)$$

где g_n — ядерный g -фактор, β_n — ядерный магнетон, $\rho(N)$ — плотность неспаренного электронного спина на данном ядре, определяемая выражением

$$\rho(N) = \int \psi^* \sum_k 2S_{zk} \delta(N) \psi d\tau$$

ψ — волновая функция электронов молекулы; остальные обозначения в последнем выражении имеют общепринятые значения^{2, 3}.

Псевдоконтактный сдвиг* обусловливается тем, что в случае анизотропии g -фактора парамагнитного соединения диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами неспаренного электрона и ядра не усредняется до нуля². В неявном виде этот сдвиг определяется выражением:

$$\omega_p = \frac{\text{const}}{T} \cdot f(g) \cdot f(\varphi, r)$$

Здесь сомножители $f(g)$ и $f(\varphi, r)$ определяются анизотропией g -фактора и геометрией комплекса, соответственно. Явный вид этих функциональных зависимостей, а, следовательно, величина и знак ω_p зависит от типа симметрии парамагнитного комплекса. Для случая хаотически движущегося в растворе парамагнитного иона, электрическое поле вокруг которого обладает тетрагональной симметрией, псевдоконтактный сдвиг дается выражением²:

$$\omega_p = \frac{\beta^2 S(S+1)(3\cos^2\varphi - 1)(g_{||} - g_{\perp})(g_{||} + 2g_{\perp})}{27kTr^3} \quad (2)$$

Здесь: φ — угол между осью симметрии и радиусом — вектором, направленным от центра координирующего иона к протону; r — величина радиуса-вектора; $g_{||}$ и g_{\perp} — значения электронного g -фактора в направлении, параллельном и перпендикулярном оси симметрии.

Для молекул, содержащих различные протоны (i, j, \dots), значения псевдоконтактных сдвигов для разных ядер i и j связаны соотношением

$$\omega_i : \omega_j = \frac{3\cos^2\varphi_i - 1}{r_i^3} : \frac{3\cos^2\varphi_j - 1}{r_j^3}, \quad (3)$$

что позволяет обойти трудности, связанные с измерением компонент g -тензора.

* Об исследовании контактного взаимодействия в парамагнитных комплексах с органическими лигандами по спектрам ЯМР см. работы^{2, 4-30}.

Псевдоконтактное взаимодействие, описываемое выражением (2), введено Мак-Коннелом и Робертсоном для анизотропного g -фактора, т. е. для парамагнитного иона с вырожденными уровнями в отсутствие внешнего магнитного поля при условии зависимости зеемановского взаимодействия от относительной ориентации внешнего поля и оси симметрии парамагнитного комплекса³¹. Блини показал³², что псевдоконтактные сдвиги в спектрах ЯМР, обусловливаемые парамагнитными комплексами лантанидов, характеризующихся изотропным g -фактором, являются следствием анизотропии восприимчивости. В этом случае для аксиально симметричного комплекса ω_p определяется следующим выражением^{32, 33}:

$$\omega_p = \frac{\beta^2}{60(kT)^2} \times \left(\frac{3\cos^2\varphi - 1}{r^3} \right) \times 2A_0^2 \langle d^2 \rangle \times g^2 J(J+1)(2J-1)(2J+3) \langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle \quad (2-A)$$

Здесь: A_0^2 — коэффициент кристаллического поля, $\langle d^2 \rangle$ — среднее значение квадрата электронного радиуса 4- f электронов, $\langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle$ — численный коэффициент; остальные обозначения аналогичны обозначениям в (1) и (2). Первый сомножитель в формуле (2-А) зависит от T^{-2} , а не от T^{-1} [ср. с (2)]. Однако зависимость от φ и r во втором сомножителе такая же, как и для анизотропного g -фактора аксиально симметричных комплексов. Третий и четвертый сомножители характеризуют состояние парамагнитного иона. При использовании (2-А) в структурных исследованиях влияние третьего сомножителя можно учесть с помощью соответствующей процедуры, четвертый же член для трехвалентных лантанидов табулирован³³. Выражение (2-А) получено только с учетом основного состояния, поэтому комплекс европия не должен индуцировать сдвиги, так как для $\text{Eu}^{3+} J=0$. Но Eu^{3+} имеет возбужденный уровень с $J=1$, близко расположенный к основному (энергия первого возбужденного состояния равняется $\sim 300 \text{ см}^{-1}$). Учет этого обстоятельства приводит к ненулевому значению четвертого члена в (2-А), что и объясняет появление сдвигов в комплексах европия^{32*}.

Времена продольной (T_{1M}) и поперечной (T_{2M}) релаксации протонов в координационной сфере даются формулами²:

$$\frac{1}{NT_{1M}} = \left(\frac{2}{15} \right) S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2 \left(\frac{n_h}{N_p} \right) \left(\frac{1}{r^6} \right) \left(3\tau_c + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right) + \quad (4)$$

$$+ \left(\frac{2}{3} \right) S(S+1) \frac{A^2}{\hbar^2} \left(\frac{n_h}{N_p} \right) \cdot \left(\frac{\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_e^2} \right)$$

$$\frac{1}{NT_{2M}} = \left(\frac{1}{15} \right) S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2 \left(\frac{n_h}{N_p} \right) \left(\frac{1}{r^6} \right) \left(7\tau_c + \frac{13\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right) + \quad (5)$$

$$+ \left(\frac{1}{3} \right) S(S+1) \frac{A^2}{\hbar^2} \left(\frac{n_h}{N_p} \right) \left(\tau_e + \frac{\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_e^2} \right)$$

где: n_h — число ядер в сфере парамагнитного комплекса; N_p — молярная концентрация резонирующих ядер; N — молярная концентрация парамагнитных ионов; ω_s — частота ларморовой прецессии электрона; τ_c и τ_e — времена корреляции контактного и псевдоконтактного взаимодействия.

* Природа сдвигов, индуцируемых парамагнитными комплексами европия, обсуждается также в статье Вейссмана¹⁰⁹.

вия соответственно, которые определяются выражениями:

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_h}; \quad \frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_h} \quad (6)$$

Здесь: τ_s — время релаксации электронного спина; τ_h — время нахождения резонирующего ядра в координационной сфере; τ_r — время переориентации парамагнитной частицы. τ_h и τ_s должны удовлетворять условию: $\tau_h^{-1} \gg A$; $\tau_s^{-1} \gg A$.

Поскольку τ_e и τ_c являются характеристиками случайных процессов, то для каждой конкретной ситуации необходимо специальное рассмотрение. Однако в общем случае τ_e и τ_c определяются наиболее быстрыми молекулярными процессами. Кроме того, τ_e^{-1} и τ_c^{-1} могут заметно отличаться от ω_s , обуславливая различные вклады дипольного и контактного взаимодействия в T_{1M} и T_{2M} . Это следует из выражений (4) и (5), содержащих произведения $\omega_s \tau_e$ и $\omega_s \tau_c$, которые, в случае существенного отличия τ_e от τ_c , удовлетворяют различным неравенствам. Например, для Mn^{2+} при частоте протонного резонанса 30 MHz оказывается, что

$$\omega_s \cdot \tau_e \gg 1; \quad \omega_s \cdot \tau_c \ll 1 \quad (7)$$

При выполнении неравенств (7) выражения (4) и (5) заменяются другими:

$$\frac{1}{NT_{1M}} = \left(\frac{4}{3}\right) S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2 \left(\frac{n_h}{N_p}\right) \left(\frac{1}{r^6}\right) \tau_c \quad (8)$$

$$\frac{1}{NT_{2M}} = \left(\frac{4}{3}\right) S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2 \left(\frac{n_h}{N_p}\right) \left(\frac{1}{r^6}\right) \tau_c + \left(\frac{1}{3}\right) S(S+1) \cdot \frac{A^2}{\hbar^2} \left(\frac{n_h}{N_p}\right) \tau_e \quad (9)$$

Следовательно, контактное взаимодействие (второе слагаемое в последнем равенстве) будет давать вклад в ширину линии. Этот вклад может быть уменьшен, если

$$\omega_s \cdot \tau_c \ll 1 \quad \text{и} \quad \omega_s \cdot \tau_e \ll 1 \quad (10)$$

В этом случае:

$$\frac{1}{NT_{1M}} = \left(\frac{4}{3}\right) S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2 \left(\frac{n_h}{N_p}\right) \left(\frac{1}{r^6}\right) \tau_c + \left(\frac{2}{3}\right) S(S+1) \frac{A^2}{\hbar^2} \left(\frac{n_h}{N_p}\right) \tau_e \quad (11)$$

$$\frac{1}{NT_{2M}} = \left(\frac{4}{3}\right) S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2 \left(\frac{n_h}{N_p}\right) \left(\frac{1}{r^6}\right) \tau_c + \left(\frac{2}{3}\right) S(S+1) \frac{A^2}{\hbar^2} \left(\frac{n_h}{N_p}\right) \tau_e \quad (12)$$

или

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{1}{T_{2M}}$$

Последнее выражение для $1/T_{2M}$, как и предыдущее, содержит второе слагаемое, но вклад его существенно меньше. Неравенства (10) реализуются, когда значения характеристических времен релаксации τ_e и τ_c равны между собой или отличаются незначительно, что будет иметь место, в частности, при условии быстрой релаксации электронного спина³⁴ ($\tau_s \ll \tau_h, \tau_r$). При частоте протонного резонанса 100 MHz $\omega_s \cdot \tau_e \ll 1$, если τ_e по порядку величины равняется 10^{-12} сек. Существенное усиление неравенства $\omega_s \tau_e \ll 1$ (т. е. сужение резонансных линий) будет иметь место и при увеличении температуры исследуемого образца.

Из сопоставления выражений (1) и (12) следует:

$$\frac{1}{NT_{2M}} = \left(\frac{4}{3}\right) S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2 \left(\frac{n_h}{N_p}\right) \left(\frac{1}{r^6}\right) \tau_c + \frac{24k^2 T^2}{\hbar^2 g^2 S(S+1)} \left(\frac{n_h}{N_p}\right)^2 \tau_c^2 \omega_k^2$$

или

$$1/T_{2M} = B \cdot r^{-6} + C \cdot (\delta'_k)^2 \quad (13)$$

где δ'_k — наблюдаемый контактный сдвиг резонансной линии; B и C — постоянные для исследуемого образца при данной температуре. Для комплексов, в которых контактное взаимодействие не проявляется, время релаксации ядра определяется расстоянием для координирующего иона:

$$1/T_{2M} = C \cdot r^{-6} \quad (14)$$

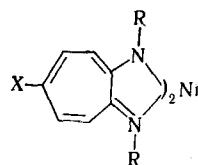
Изучение явления ЯМР в парамагнитных системах позволяет получать важную информацию о строении многоэлектронных систем. Этот факт становится очевидным, если принять во внимание то, что выражения (1), (2), (2-А) и (3), определяющие параметры спектры ЯМР парамагнитных систем, связаны с электронной и геометрической структурой молекул. Парамагнитные сдвиги много больше химических сдвигов в спектрах диамагнитных соединений, и, кроме того, обладают характерной температурной зависимостью. Для парамагнитных веществ возможны разнообразные по природе релаксационные эффекты, а, следовательно, и уширение линий в спектрах, что существенно расширяет возможности ЯМР как метода исследования. Это объясняется тем, что уменьшение времени релаксации электронного спина ведет к уширению резонансных линий в спектрах ЭПР, в то время, как ЯМР-сигналы сужаются (улучшаются условия записи спектров ЯМР)⁴. Такая взаимосвязь времен релаксации электронных и ядерных спинов позволяет влиять на вид ЯМР- и ЭПР-спектров парамагнитных систем (при наличии в них электронно-ядерного взаимодействия). Например, Cu (гексафторацетилацетонато)₂ и Cu (трифторацетилацетонато)₂ при растворении в хлороформе (10^{-3} M) дают хорошо разрешенные спектры ЭПР, в которых наблюдается сверхтонкая структура. При добавлении в раствор только 10^{-2} M стабильного радикала ди-трет-бутилнитроксида (ДБНО) сигналы ЭПР уширяются так, что сверхтонкая структура в них не разрешается, а спектр ЯМР ¹⁹F этих комплексов в хлороформе наблюдать не удается. Однако при растворении их в ДБНО записать спектры ¹⁹F оказывается возможным. Это объясняется тем, что спиновый обмен между свободным радикалом и комплексом меди уменьшает время электронной релаксации, позволяя детектировать сигнал ЯМР²⁵.

III. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯВЛЕНИЯ ЯМР В ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ

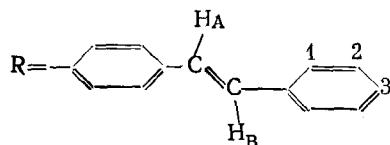
В настоящее время ЯМР является мощным методом исследования многоэлектронных систем, так как параметры спектров ЯМР несут ценную информацию об электронной и геометрической структуре молекул³⁶. Однако зачастую отнесение резонансных линий в спектрах ЯМР с использованием простых правил анализа спектров (в первом порядке теории возмущения) не представляется возможным. В то же время, как следует из (2) и (2-А), при координации молекулы с парамагнитным ионом резонансные линии могут смещаться неодинаково относительно положения в спектре свободного лиганда. Это должно приводить к тому, что разница константы спин-спиновой связи между ними и анализ спектра существенно упростится.

1. Комплексы элементов первой переходной группы

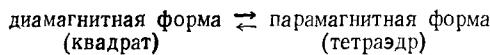
Отмеченное выше обстоятельство, по-видимому, впервые было использовано для определения констант спин-спинового взаимодействия (J) в замещенных аминотропономинатах (I), координированных с никелем. Детальное рассмотрение этого вопроса провели Итон с сотр. в работе³⁷. Предполагалось, что спин-спиновое взаимодействие в ароматических и ненасыщенных соединениях не далее, чем через три связи передается преимущественно σ -электронами³⁸. В парамагнитных же комплексах никеля с I контактные сдвиги обусловлены возмущением π -системы молекулы лиганда⁷. Поэтому можно ожидать, что J , найденная из спектра ПМР парамагнитного комплекса, будет близка к значению J в диамагнитной молекуле. Лицанд имел структуру:



где $X=H$ или Br , R — различные алифатические и ароматические группы. На рис. 1, A приведена часть спектра парамагнитного комплекса, обусловливаемая протонами молекулы лиганда, когда



Для сравнения там же изображен спектр ПМР транс-стильбена, взятый нами из каталога фирмы Varian³⁹. В транс-стильбене олефиновые протоны химически эквивалентны, так что спин-спиновое взаимодействие между ними не наблюдается, а сигнал их в спектре представлен синглетом ($\delta=7,10$ м. д.). Ароматические протоны образуют неразрешенный мультиплет. В парамагнитном комплексе резонирующие ядра той же молекулы становятся существенно неэквивалентными (рис. 1, B). Комpleксы никеля с I в растворе характеризуются быстрым внутримолекулярным равновесием типа:



Это приводит к сужению резонансных линий в спектре ПМР комплексов настолько, что удается наблюдать спин-спиновое взаимодействие, характеризующееся значением J , равным 2–3 Гц⁷.

Обычно же спектр высокого разрешения парамагнитного комплекса не удается записать из-за значительной ширины резонансных линий. Однако эту трудность можно обойти, если снимать спектры образцов, в которых отношение металл/лиганд много меньше единицы. В результате быстрого обмена молекул между координационной сферой комплекса и свободным лигандом наблюдаемый спектр оказывается усредненным. При этом вид его будет зависеть, в частности, от характера электронно-ядерного взаимодействия в парамагнитном комплексе. Применение этой методики становится очевидным из рассмотрения влияния эффектов обмена на вид спектра ЯМР³⁶. Известно, что в случае участия протона Н

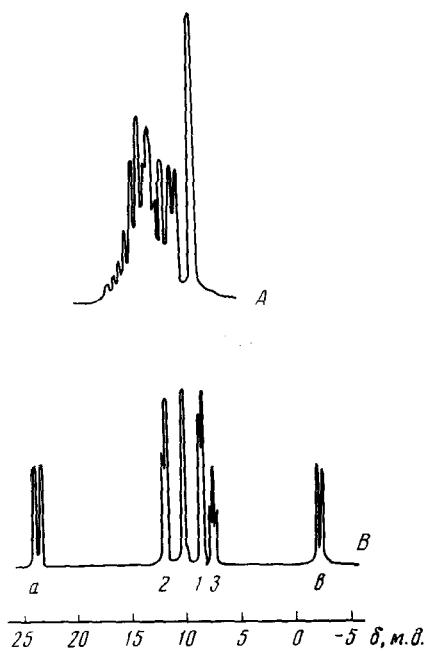


Рис. 1

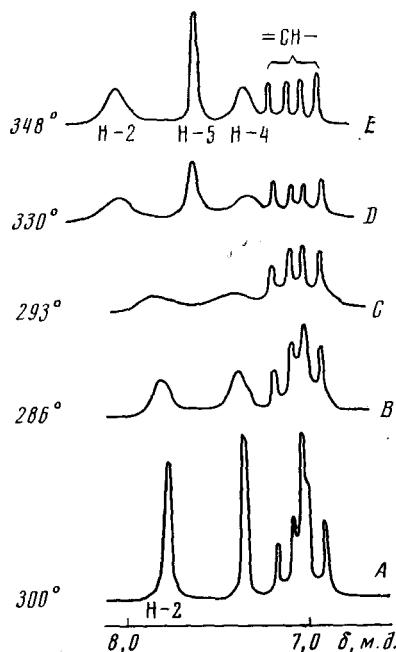


Рис. 3

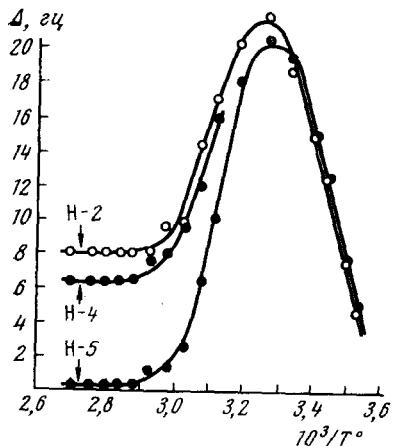


Рис. 2

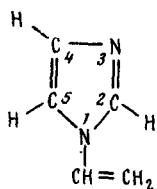


Рис. 1. А — спектр ПМР транс-стильбена, В — часть спектра ПМР парамагнитного комплекса, обусловливаемая протонами транс-стильбена.

Рис. 2. Зависимость уширения сигналов протонов имидазольного цикла от температуры.

Рис. 3. Положение сигналов протонов кольца и CH -протона в спектре N-венилилимидазола без добавки (А) и с добавкой парамагнитного комплекса (В — Е) при различных температурах.

в быстром обмене вида $\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{HB} + \text{A}$ наблюдаемый сдвиг сигнала его определяется выражением:

$$\delta_{\text{H}} = P_{\text{A}} \cdot \delta_{\text{A}} + P_{\text{B}} \cdot \delta_{\text{B}}$$

где P_{A} и P_{B} — молярные доли H_{A} и H_{B} , δ_{A} и δ_{B} — химические сдвиги сигнала протона в окружении А и В. В нашем случае А и В суть свободная (P_{c} , δ_{c}) и координированная (P_{M} , δ_{M}) с парамагнитным ионом молекулы, откуда

$$\delta_{\text{H}} = P_{\text{C}} \cdot \delta_{\text{C}} + P_{\text{M}} \cdot \delta_{\text{M}} = \delta_{\text{C}} + (\delta_{\text{M}} + \delta_{\text{C}}) P_{\text{M}} = \delta_{\text{C}} + \omega \cdot P_{\text{M}} \quad (15)$$

$$\delta_{\text{M}} - \delta_{\text{C}} = \omega; \quad P_{\text{C}} + P_{\text{M}} = 1$$

Для отнесения резонансных линий в спектрах образцов, содержащих парамагнитные комплексы, необходимо, чтобы при изменении отношения металл/лиганд в растворе присутствовал один комплекс; а если комплексов несколько, то соотношение между ними должно быть неизменным. Нетрудно видеть, что линейная зависимость δ_n от P_M является критерием характеристики комплексообразования в исследуемом образце. Кроме того, выражение (15) позволяет путем экстраполяции графической зависимости $\delta_n = f(P_M)$ определять значения ω , когда $P_M = 1$ и δ_c , когда $P_M = 0$. Такая методика использовалась для отнесения сигналов в спектрах ПМР пиридин-, хинолин- и изохинолин-N-оксида^{5, 8}.

В работе⁴⁰ предложен метод определения функциональных групп в молекулах органических соединений, способных к образованию парамагнитных комплексов, который также основывается на использовании особенностей спектров ЯМР парамагнитных соединений. Его применение проиллюстрировано расшифровкой спектров ПМР некоторых метильных производных пиразола. Этот же метод использовался и для отнесения резонансных линий в спектрах N-винил-(II) и N-этилимидазола (III)⁴¹. Отнесение основывалось на оценке уширений (Δ) и сдвигов (δ') резонансных линий, вызванных влиянием нескомпенсированного электронного спина парамагнитного комплекса. В случае лабильных комплексов оценка Δ и δ' сводится к решению уравнений Блоха, модифицированных Мак-Коннелем. Для двухкомпонентной системы анализ уравнений Блоха — Мак-Коннела приводит к следующим выражениям, определяющим наблюдаемые значения Δ и δ' относительно их ширины и положения в спектре диамагнитного соединения⁴²:

$$\Delta = \frac{P_M [(1/T_{2M})^2 + 1/T_{2M} \cdot \tau_M + \omega^2]}{\tau_M [(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \omega^2]} \quad (16)$$

$$\delta' = \delta'_k + \delta'_p = - \frac{P_M \cdot \omega}{\tau_M^2 [(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \omega^2]} \quad (17)$$

В выражениях (16) и (17) τ_M — время жизни молекулы лиганда в первой координационной сфере комплекса; P_M — молярная доля комплекса в образце; $\omega = \omega_k + \omega_p$ — сдвиг резонансной линии ядра, входящего в состав парамагнитного комплекса*, T_{2M} — время поперечной релаксации резонирующего ядра в комплексе.

Очевидно, что в зависимости от соотношения между τ_M , T_{2M} , ω выражения (16) и (17) могут быть упрощены⁴²

1) медленный обмен:

$$\Delta = \frac{P_M}{\tau_M} \quad (18)$$

$$\delta' = - P_M \cdot \omega \cdot \frac{T_{2M}^2}{\tau_M^2}, \quad \text{либо} \quad \delta' = - \frac{P_M}{\tau_M^2 \cdot \omega} \quad (19)$$

2) быстрый обмен:

$$\Delta = P_M \cdot \tau_M \cdot \omega^2 \quad (20)$$

либо

$$\Delta = \frac{P_M}{T_{2M}} \quad (21)$$

$$\delta' = - \omega \cdot P_M \quad (22)$$

* Здесь следует указать, что в ряде работ^{6, 10, 12} отмечалась незначительная величина псевдоконтактных сдвигов в тех случаях, когда координирующим атомом был никель.

3) промежуточный случай:

$$\Delta = \frac{P_M}{T_{2M}} + P_M \cdot \tau_M \cdot \omega^2 \quad (23)$$

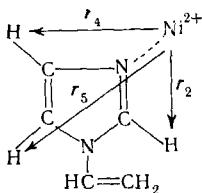
$$\delta' = -\omega \cdot P_M \quad (24)$$

Упрощение выражений (16) и (17) связано с получением зависимостей:

$$\Delta = f(T) \quad (25)$$

$$\delta' = f(T) \quad (26)$$

где T — абсолютная температура исследуемого образца. Здесь необходимо отметить важность того факта, что Δ и δ' являются функциями одних и тех же переменных. Поэтому, в зависимости от природы комплекса и условий проведения эксперимента, можно пользоваться обеими зависимостями (25) и (26), либо одной из них. Изложенные выше соображения использованы для отнесения сигналов протонов кольца в спектрах ПМР (II) и (III). Эксперименты проводились при избыточном содержании лиганда в образце. На рис. 2 приведена зависимость уширения сигналов протонов кольца в спектре (II) с добавкой парамагнитного комплекса $\text{NiCl}_2 \cdot 4L$ (L —II) от температуры. Из графиков следует, что значение Δ до 313°K определяется выражением (18). Для установления аппроксимации (16) и (17) в области $313\text{--}370^\circ\text{K}$ принималась во внимание зависимость значений δ' от температуры. Кроме того, оценивались отношения $(r_5/r_2)^6$, $(r_5/r_4)^6$, $(r_4/r_2)^6$ с использованием данных о геометрии имидазола⁴³, а также значений ионного радиуса Ni^{2+} и вандерваальсов радиуса азота.



Из сопоставления значений Δ и δ' , а также с учетом того, что протон 2-Н имидазола резонирует в более слабом поле в сравнении с 4-Н и 5-Н, было найдено, что в спектре (II) сигналы протонов имидазольного цикла располагаются в таком порядке $\delta_2 > \delta_5 > \delta_4$. При изменении температуры исследуемого образца с добавкой комплекса $\text{NiCl}_2 \cdot 4L$ сигналы протонов винильной группы практически не сдвигаются относительно положения в спектре образца, не содержащего парамагнитной добавки. А так как эти протоны значительно (в сравнении с 2-Н и 4-Н) удалены от координирующего иона, то их резонансные линии почти не уширяются, т. е. во всем интервале изменения температуры значение Δ определяется первым слагаемым выражения (16). Положение сигналов протонов 2-Н, 4-Н, 5-Н и СН- в спектре (II) без добавки и с добавкой парамагнитного комплекса при различных температурах иллюстрирует рис. 3. Подобным образом анализировался спектр ПМР (III). Следующие два примера характеризуют результаты работы⁴⁰. На рис. 4 приведен спектр 1,3,5-триметилпиразола (IV) без добавки (A) и с добавкой (B) соли $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующей парамагнитный комплекс с IV. Как видно из рис. 4A, отнесение сигналов 3-CH₃ и 5-CH₃ групп не является однозначным, так как их протоны, резонируя в сильном поле, обусловливают по-

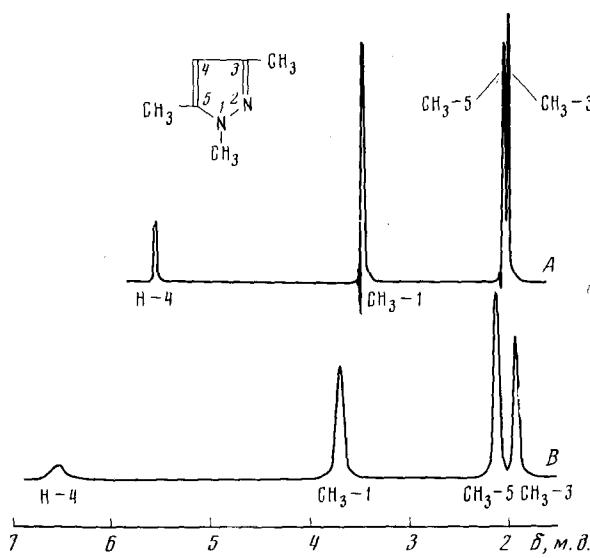


Рис. 4. Спектр ПМР 1,3,5-trimетилпиразола без добавки (A) и с добавкой (B) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

явление двух синглетов с незначительной разницей химических сдвигов (0,03 м.д.). Комплексообразование приводит к смещению синглетов в противоположные стороны и к различному уширению. Из сопоставления значений Δ и δ' с расстояниями от координирующего иона до резонирующих ядер было найдено, что в спектре (IV), не содержащем $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, синглет в сильном поле обусловливается протонами группы $3-\text{CH}_3$. На рис. 5 приведены спектры одного из изомеров диметилпиразола

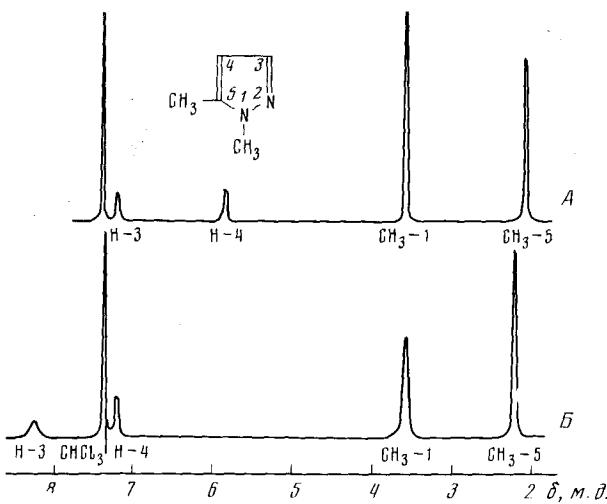


Рис. 5. Спектр ПМР 1,5-диметилпиразола без добавки (A) и с добавкой (B) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

без добавки (A) и с добавкой (B) той же соли никеля. Так как значение Δ сигнала протона 4-Н, положение которого в спектре известно, существенно меньше значения Δ сигнала другого протона пиразольного цикла, то этот изомер является 1,5-диметилпиразолом, в котором $r_{3-\text{H}}^6 \ll r_{5-\text{H}}^6$. В работах^{40, 41} молярная доля парамагнитного комплекса не превышала

$10^{-2} - 10^{-3}$, что обеспечивало постоянство состава комплекса и линейную зависимость δ' от P_m . Четыреххлористый углерод, хлороформ и нитрометан использовались как растворители. Для этого можно применять любое вещество при условии, что оно не вытесняет молекулы лиганда из сферы парамагнитного комплекса.

Авторы работ^{13, 44-46} также использовали добавки солей металлов первой переходной группы для анализа спектров ПМР. В частности¹³,

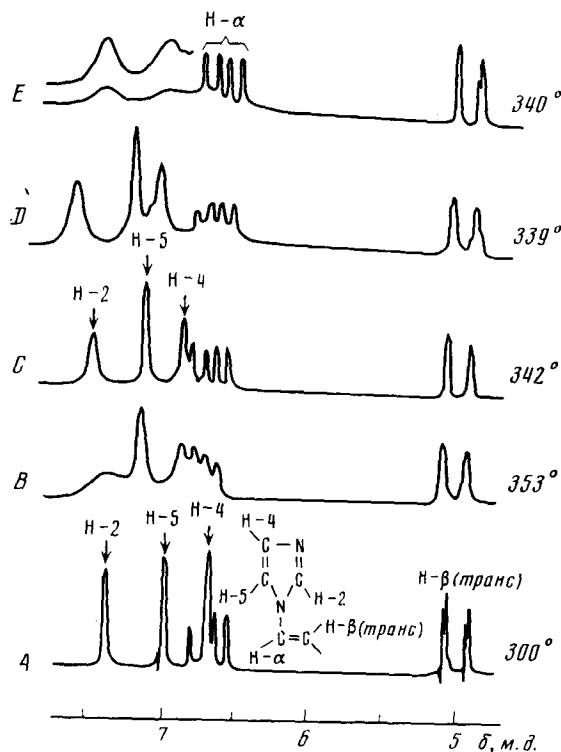


Рис. 6. Спектр ПМР N-венилимида зала без добавки (A) и с добавкой парамагнитного комплекса при различных температурах: B— $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{Lig}$ C— $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{L}$ D— $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{L}$ E— $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{L}$

установлено относительное расположение NH_2 , а также NHR-групп и ароматического кольца в производных анилина при координации их с $\text{Ni}(\text{AA})_2^*$ и $\text{Co}(\text{AA})_2$. Уточнена конформация цикла тропина⁴⁴. При этом принималось во внимание влияние ориентации неподеленной пары азота на парамагнитные сдвиги в спектрах пиперидинов, индуцируемые $\text{Ni}(\text{AA})_2$ ⁴⁷. Изучено влияние $\text{CO}(\text{AA})_2$, $\text{Ni}(\text{AA})_2$ и $\text{Cu}(\text{AA})_2$ на спектры ПМР различных спиртов и аминов при комнатной температуре⁴⁵.

В заключение раздела следует отметить, что для различных лигандов и координирующих ионов, которые могут образовывать комплексы, отличающиеся значениями ω и T_{2m} , аппроксимация выражений (16) и (17) формулами (18—24) будет иметь место при различных температурах исследуемых образцов. Так как комплексы, образующиеся элементами первой переходной группы, характеризуются различными значениями τ_s (τ_s^{Mn} и $\tau_s^{\text{Cu}} \gg \tau_s^{\text{Ni}}$; τ_s^{Co} ; τ_s^{Fe})³⁴, то и сопоставление значений Δ и δ' це-

* $(\text{AA})_2$ — (ацетилацетонато)₂.

лью отнесения резонансных линий оказывается возможным при различных температурах исследуемых образцов. Этот факт иллюстрирует рис. 6⁴⁸. То же самое может иметь место для одного и того же координирующего иона с различными лигандами.

2. Комплексы редкоземельных элементов

Подавляющее число работ, в которых упрощение спектров ПМР производилось с использованием особенностей спектров ЯМР парамагнитных систем, выполнено после опубликования статьи Хинклэя⁴⁹. В ней сообщалось о сопоставлении спектра ПМР раствора холестерола без

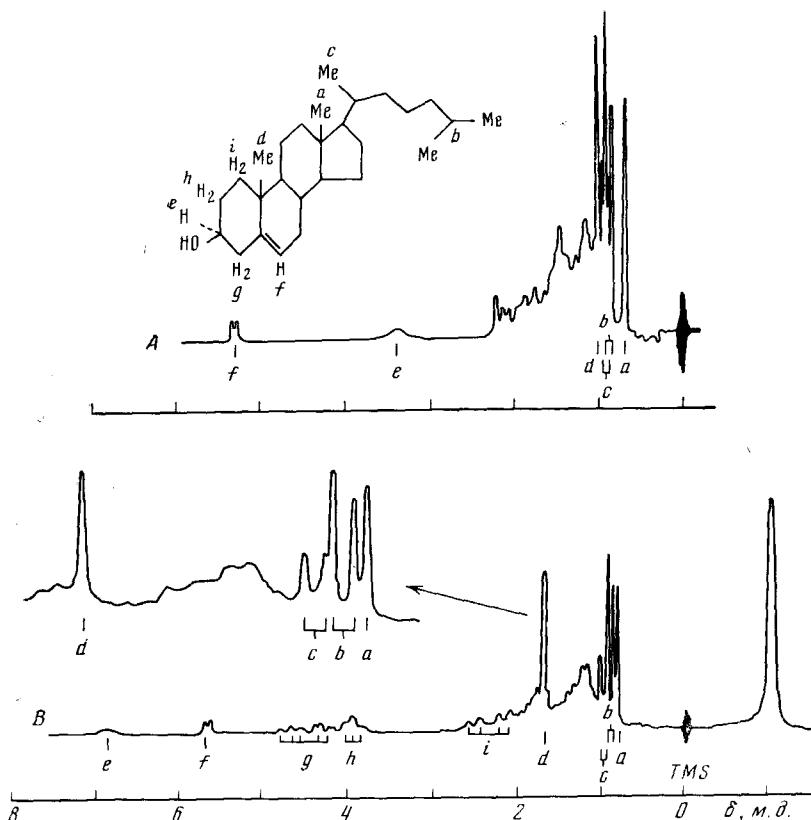


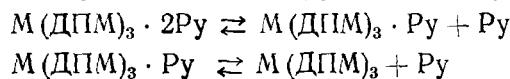
Рис. 7. А — спектр ПМР холестерола в CCl_4 , В — спектр того же вещества, но с добавкой комплекса $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Ру}$. Сигнал в сильном поле принадлежит метильным протонам ДПМ

добавок и с добавками парамагнитного комплекса $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Ру}$ {ДПМ — дипивалоилметан — является соединением 2,2,6,6-тетраметилгептан — 3,5-дионом⁵⁰; Ру — пиридин}. Использование комплекса европия автор статьи объясняет очень коротким временем электронной релаксации (τ_s) ионов редкоземельных элементов. Поэтому (см. разд. II) комплексообразование *три*(дипивалоилметана)европия приводит к неизначительному уширению резонансных линий, в то же время парамагнитные сдвиги их оказываются существенными. На рис. 7 приведен спектр холестерола (V) в растворе четыреххлористого углерода без добавки (7-А) и с добавкой $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Ру}$ ⁴⁹. В спектре свободного лиганда протоны метильных, а также метиленовых и метиновых групп, не

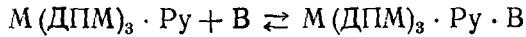
связанные с атомом кислорода, резонируют в сильном поле, образуя неизрешенный мультиплет. Остальные протоны резонируют в более слабом поле. Координация (V) с ионом европия приводит к заметному смещению сигналов в спектре. Наибольшие парамагнитные сдвиги наблюдаются для сигналов винильного протона f , а также протона e , что указывает на координацию через гидроксильную группу. Сигналы метильных групп a, b, c также оказываются сдвинутыми. Кроме того, в слабом поле появляются новые резонансные линии g, h, i . Отнесение резонансных линий основывалось на сопоставлении спектров при различных концентрациях $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Ру}$ в исследуемом образце с учетом интегральных интенсивностей сигналов. Кроме того, было принято во внимание, что, если координирующим центром является ион редкоземельных элементов, то парамагнитный сдвиг обусловливается псевдоконтактным взаимодействием⁴. Поэтому проводилось сопоставление парамагнитных сдвигов с соответствующими значениями r . Для этого рассматривалась возможная структура комплекса с использованием модели (V). Оказалось, что ион металла находится в транс-положении по отношению к протону e , т. е. конфигурация комплекса существенно зависит от стерического фактора, определяемого взаимной ориентацией протона и гидроксильной группы. Зависимость наблюдаемых парамагнитных сдвигов от r^{-3} указывает на то, что парамагнитные сдвиги в основном определяются расстоянием от координирующего иона до резонирующих ядер. Проведенный анализ спектра ПМР V позволил сделать вывод о том, что $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Ру}$ можно использовать для конформационного анализа стероидов и других подобных соединений. Способность $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Ру}$ индуцировать относительно большие парамагнитные сдвиги, зависящие от концентрации комплекса в исследуемом образце, без существенного уширения резонансных линий указывает на то, что этот комплекс может быть использован как сдвигающий реагент⁴⁹.

В следующей своей статье⁵¹ Хинклей сообщил об использовании парамагнитного комплекса европия для отнесения сигналов метильных протонов в спектре ПМР *d*-камфоры, так как в литературе не было единого мнения относительно этого вопроса. Анализу спектра Хинклей предположил следующее объяснение использования парамагнитных добавок.

При растворении комплекса $M(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Ру}$ (M — редкоземельный элемент) в CCl_4 молекула его диссоциирует согласно уравнениям:



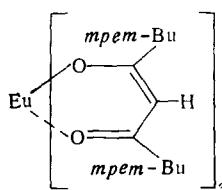
Если органическое соединение (B), имеющее координирующую группу, добавить в этот раствор, в нем будут ассоциации типа



При этом парамагнитные сдвиги в спектре B являются следствием такой ассоциации.

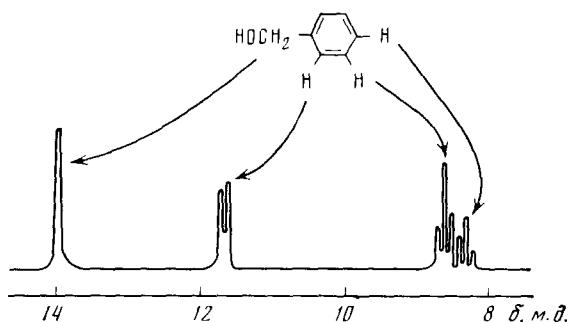
Применение комплексов редкоземельных элементов, по мнению автора работы⁵¹, должно включать следующие моменты: 1) записывается спектр ПМР соединения B, растворенного в CCl_4 , без добавки, а затем с одной или несколькими добавками $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Ру}$. Отыскание концентрационной зависимости наблюдаемых сдвигов необходимо в тех случаях, когда при одной концентрации затруднительно анализировать спектр; 2) строится модель соединения B и измеряются расстояния (r) от координирующего иона металла до резонирующих протонов (ионный радиус Eu^{3+} равен 0,950 Å). В соответствии с этим производится расшифровка спектра B.

Хотя работа⁴⁹ была опубликована в середине 1969 г., к настоящему времени уже появилось, по-видимому, более двухсот статей, в которых сообщалось об использовании сдвигающих реагентов для анализа спектров ЯМР. Ниже излагается содержание работ, характеризующих возможности метода анализа спектров ЯМР с использованием комплексов редкоземельных элементов.



Вслед за Хинклеем⁴⁹ Сандерс и Вильямс сообщили, что $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ является превосходным сдвигающим реагентом⁵². Координируясь с неподеленной электронной парой функциональной группы, это соединение европия индуцирует значительные парамагнитные сдвиги. Например, в спектрах ПМР бензилового спирта ароматические протоны обуславливают широкий синглет. При добавлении в раствор $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ ($0,39\text{ M}$) спектр становится доступным для анализа по правилам первого порядка (рис. 8). Индуцируемые сдвиги быстро уменьшаются с увеличением чис-

Рис. 8. Спектр ПМР бензилового спирта в присутствии $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$.



ла связей, разделяющих гидроксильную группу и соответствующие протоны. При добавлении в раствор *n*-гексанола $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ анализ его спектра по правилам 1-го порядка также оказывается возможным. Сигнал OH-группы при этом уширивается настолько, что его не удается записать. Однако уширение резонансных линий других протонов много меньше. Оказалось, что $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ индуцирует парамагнитные сдвиги и в спектрах ПМР кетонов, простых и сложных эфиров, аминов. Кетоны комплексуются ~ на 35—40% менее эффективно, чем спирты, простые и сложные эфиры еще менее эффективные лиганды. Однако амины ведут себя аналогично спиртам. Сандерс и Вильямс считают, что $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ может быть чрезвычайно эффективным при установлении структуры природных соединений, подтверждая свою точку зрения анализом изменений в спектре ПМР лупеола, снятого с добавкой $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$. В работе⁵² обсуждаются условия применения $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$. В частности, отмечается его хорошая растворимость в CCl_4 . Одной из первых была также работа⁵³, авторы которой использовали $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ для анализа спектров ПМР адамантан-1 и 2-ола.

Эффективность применения $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ была проиллюстрирована Демарко с соавторами на примере анализа спектров *транс*- и *цис*-4-бутилтексанола, изоборнеола и борнеола⁵⁴. Отнесение сигналов в спектрах

этих соединений производилось на основании сопоставления парамагнитных сдвигов с соответствующими расстояниями (r') от резонирующих ядер до кислорода гидроксильной группы, а не до координирующего иона*. Такой подход мотивировался тем, что значения ($3 \cos^2\phi - 1$) для протонов исследуемых соединений будут существенно различными. Вычислить же их не представляется возможным из-за недостаточности сведений о геометрии парамагнитного комплекса в растворе. Установлено, что зависимость между сдвигами ** и расстояниями от протонов до ато-

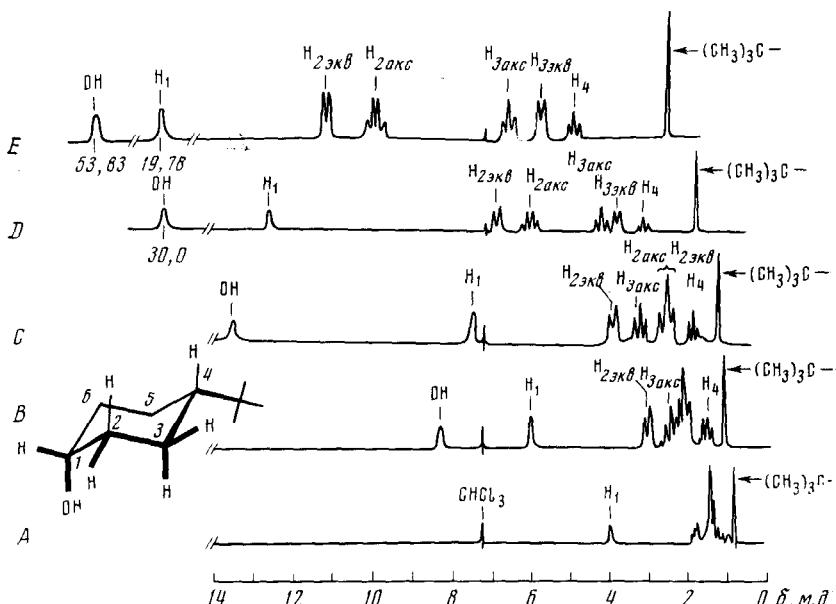


Рис. 9. Спектр ПМР *цис*-4-трет.-бутилциклогексанола (20 мг) в CDCl_3 (0,4 мл) с различным содержанием $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$: А — 0,0 мг; Б — 10,3 мг; В — 16,0 мг; Г — 33,1 мг; Е — 60,2 мг (сигнал метильных протонов записан при меньшем усиливении в сравнении с другими сигналами).

ма кислорода в логарифмическом масштабе выражается прямой с тангенсом угла наклона, равным (-2,3). Это свидетельствует о соответствии индуцируемых сдвигов и r' , $\{\lg(r')^{-3} = (-3) \lg r'\}$. Замену r на r' следует признать правомочной, так как она означает смещение начала отсчета основания степени (r) для функциональной зависимости $y=r^3$, вид графика которой определяется третьей степенью расстояния. Очевидно, что для небольших значений использование r' при сопоставлении парамагнитных сдвигов будет давать менее удовлетворительные результаты. Поэтому использование r' вместо r наиболее успешным должно быть для заметно удаленных от атома европия протонов. Рис. 9 иллюстрирует результаты работы⁵⁴. В спектре раствора *цис*-бутилгексанола (рис. 9, А), не содержащего $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$, можно сделать отнесение только двух сигналов. Однако, при молярном отношении спирт/ $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$, равном 0,7, записанный спектр отвечает требованиям расшифровки по правилам первого порядка (рис. 9Е). Отнесение сигналов производилось

* Значения r' рассчитывались по методу определения расстояний между несвязанными атомами⁵⁵.

** Сопоставляемые с r' парамагнитные сдвиги вычислялись при условии, что молярное отношение спирт/ $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ равнялось единице.

на основании значений констант спин-спинового взаимодействия с учетом экспериментов по двойному резонансу. Демарко с соавторами проиллюстрировал также эффективность метода сдвигающего реагента для изучения строения стероидов и тритерпенов на примере детального анализа спектров ПМР 5 α -андростан-2 β -ола и фриделан-3 β -ола⁵⁶.

Возможность использования метода сдвигающего реагента для определения числа и положения метильных групп в молекулах природных соединений была доказана сопоставлением сдвигов, индуцируемых Eu(ДПМ)₃ в спектрах ПМР двадцати двух тритерпенов⁵⁷. С целью получения спектров с неперекрывающимися сигналами в этой работе принимались во внимание как концентрационная, так и температурная зависимости наблюдаемых сдвигов. Сопоставляемые значения последних были нормализованы по отношению к слабопольному сигналу протонов 4-CH₃-группы, значение химического сдвига которого принималось равным 10 м. д.

Бриггс и др.⁵⁸ впервые сообщили, что Pr(ДПМ)₃, также, как и Eu(ДПМ)₃, индуцирует парамагнитные сдвиги в спектрах ПМР. Характерно, что эти сдвиги примерно в три раза больше сдвигов, обусловливаемых Eu(ДПМ)₃ и противоположны им по знаку. В работе⁵⁸ приведены значения парамагнитных сдвигов, индуцируемых комплексами типа M(ClO₄)₃·{OP[N(CH₃)₂]₃}₄ в спектре ПМР раствора ацетонитрила (сдвиги даны относительно комплекса ацетонитрила, когда M является лантаном; минус соответствует сдвигу в сильное поле):

Парамагнитный сдвиг (м. д.)

Металл

Ce	-1,5
Pr	-3,0
Nd	-1,75
Sm	-0,27
Eu	+1,33
Gd	не наблюдается
Tb	-19,2
Dy	не наблюдается
Ho	-17,0
Er	+4,4
Tm	+6,9
Yb	+6,66
Lu	0

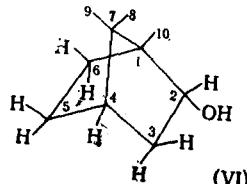
Приведенный пример указывает на то, что комплексы других лантанидов, наравне с M(ДПМ)₃, могут быть использованы как сдвигающие реагенты. Вместе с тем, имеются существенные ограничения в использовании этих комплексов, которые, в частности, определяются следующими причинами⁵⁸.

1. M(ДПМ)₃ образуют комплексы с координационными числами 6, подходящим для координации органических молекул.

2. Метод сдвигающего реагента основан на использовании неполярных растворителей.

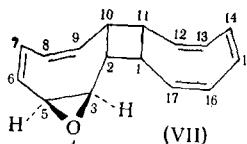
3. Необходимо считаться с тем, что: а) исследуемое вещество может не координироваться с соединениями лантанида из-за стерических препятствий; б) сигналы резонирующих ядер могут испытывать несущественное влияние в результате комплексообразования. Так, например, найдено, что Pr(NO₃)₂(OPPh₃)₃; Pr(ClO₄)₃{OP[N(CH₃)₂]₃}₄; Eu(NO₃)₃(OAsPh₃)₄; Ce(NCS)₃(OPPh₃)₄ и перхлораты лантаноидов в спектрах спиртов и кетонов индуцируют незначительные парамагнитные сдвиги (сигнал α -протонов смещается только приблизительно на 0,5 м. д.).

Бриггс с соавторами впервые сопоставил наблюдаемые и рассчитанные парамагнитные сдвиги, индуцируемые $\text{Pr}(\text{ДПМ})_3$ ⁵⁹. В качестве лиганда использовалась молекула борнеола (VI), которая имеет фиксированную конформацию.



Однозначность в отнесении наблюдаемых парамагнитных сдвигов достигалась предварительным анализом спектра ПМР (VI), снятого при трех частотах (60, 100 и 220 МГц) с использованием методики двойного резонанса и дейтерирования. Было принято: 1) парамагнитные сдвиги являются следствием псевдоконтактного взаимодействия; 2) комплекс в растворе является аксиально-симметричным.

Это означало, что индуцируемые сдвиги должны быть пропорциональны $(3 \cos^2\phi - 1) \cdot r^{-3}$. Ориентация резонирующих ядер задавалась расстоянием $\text{Pr}-\text{O}$, углом $\text{Pr}-\text{O}-(\text{C}-2)$ и двугранным углом $\text{Pr}-\text{O}-(\text{C}-2)-(2-\text{H})$. Значения этих параметров в исходной модели ($2,6 \text{ \AA}$; 109 и 33°) затем варьировались для достижения соответствия между вычисленными и экспериментально найденными сдвигами с точностью до постоянного множителя. Такое соответствие было найдено при следующих значениях: 3 \AA ; 126 и 25° . Проведенные исследования позволили авторам сделать вывод, что вопрос об ориентации гидроксильной группы в различных комплексах редкоземельных элементов должен, по-видимому, решаться отдельно в каждом конкретном случае. Была также установлена важность вклада $(3 \cos^2\phi - 1)$ в парамагнитные сдвиги (особенно для близко расположенных к координирующему иону резонирующих ядер). Этот вывод подтверждает спектр ПМР 3-тетрациклического эпоксида (VII), снятый в присутствии $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ ⁶⁰. Оказалось, что сигналы протонов



$\text{H}-15$ и $\text{H}-16$, в отличие от сигналов других протонов, смещаются в сильное поле. Это объясняется тем, что $\phi_{\text{H}-15} = 58^\circ$, а $\phi_{\text{H}-16} = 55$, т. е. больше $54,7^\circ$ {если $\phi < 54,7^\circ$, то $(3 \cos^2\phi - 1) < 0$ }. Поэтому комплексообразование приводит к дополнительному экранированию протонов $\text{H}-15$ и $\text{H}-16$ и смещает их сигналы в сильное поле. Об индуцируемых $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ сдвигах в сильное поле сообщалось также в других работах⁶¹⁻⁶³. Следует отметить, что авторы⁶² считают наиболее приемлемым объяснением наблюдаемых ими парамагнитных сдвигов в сильное поле предположение о контактном и псевдоконтактном механизме взаимодействия неспаренных электронов и резонирующих ядер. Эти два механизма приводят к появлению парамагнитных сдвигов с противоположными знаками, что и отражается в спектрах ПМР.

В работе⁶⁴ рассматривались сдвиги, индуцируемые $\text{Pr}(\text{ДПМ})_3$ в спектрах некоторых кетонов. Оказалось, что эти сдвиги в 1,4 раза больше сдвигов, индуцируемых $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$.

В работах^{65, 66} для анализа спектров ПМР использовались добавки соединения иттербия — $\text{Yb}(\text{ДПМ})_3$. В первой из них исследовались пер-

вичные, вторичные и третичные амины. Установлено, что величина индуцируемых парамагнитных сдвигов зависит от стерического фактора, а также от заряда на атоме азота. Авторами работы проведено сопоставление значений парамагнитных сдвигов и r для пиридина и хинолидина, характеризующихся известной ориентацией и доступностью для координации орбитали неподеленной электронной пары. Расстояние N...Yb варьировалось от 1 до 5 Å. Было найдено, что при значении N...Yb в $3 \pm 0,3$ Å графическая зависимость сдвигов от r (в логарифмическом масштабе) выражается прямой.

В работе⁶⁶ проиллюстрирована эффективность применения Yb(ДПМ)₃ для отнесения сигналов в спектрах ПМР кетонов и альдегидов. Существенное влияние стерических факторов и заряда координирующего атома на индуцируемые лантанидами сдвиги обнаружено также авторами работы⁶⁷, которые, в частности, нашли линейную корреляцию между основностью заместителя и парамагнитными сдвигами сигналов орто-, а также мета-протонов в спектрах ПМР замещенных анилинов. В ряде работ рассматривалось применение метода сдвигающего реагента к соединениям, имеющим более одного координационного центра. Оказалось, например, что транс- и цис-1-гексил-2-фенилазетидин-3-ол координируется с Eu(ДПМ)₃ кислородом гидроксильной группы, а не атомом азота четырехчленного цикла⁶⁸. Детали анализа парамагнитных сдвигов в спектрах соединений с несколькими координационными центрами можно найти в работах Хинклэя⁶⁹ и Сандерса⁷⁰ с соавторами.

Зависимость псевдоконтактного взаимодействия не только от r_i , но и от φ_i усложняет отнесение сигналов на основе сопоставления наблюдаемых парамагнитных сдвигов. В то же время для случая быстрого обмена разница в уширении резонансных линий при данной температуре образца зависит только от r^{-6} . Поэтому, если при смещении сигналов их уширение можно определить, то значения Δ следует использовать в тех же целях, что и δ' .

Это приняли во внимание Моралли с соавторами⁷¹, которые сообщали, что не только сдвиг, но и уширение резонансных линий, обусловливаемое ионами редкоземельных элементов, позволяет использовать их в качестве превосходных ЯМР-зондов для исследования биологических систем. В частности, это проиллюстрировано на примере изучения спектра ПМР лисозима в присутствии ионов Eu^{III}, Ho^{III}, Cd^{II}. Из сопоставления уширения сигналов, обусловленного гадолинием, найдены расстояния от координирующего иона до протонов ацетамидной и гликозидной метильных групп. Эффективность совместного анализа δ' и Δ в спектрах ПМР пиридина и хинолина показана авторами работы⁷².

Следует отметить, что некоторые исследователи при отнесении резонансных линий в спектрах сопоставили индуцируемые парамагнитные сдвиги с $(r')^{-2}$, мотивируя такой подход неопределенностью взаимного расположения резонирующих ядер и центрального иона. В работе⁷³ проведено сопоставление следующих двух используемых корреляций: 1) между δ' и r^{-n} , либо $(r')^{-n}$; ($n=2; 3$). 2) между $\lg \delta'$ и $\lg r^{-n}$, либо $\lg (r')^{-n}$. Критерием сопоставления явились значения n , вычисленные из экспериментальных данных различных авторов. Публикация работы⁷³ делает, по-видимому, уместными следующие замечания.

1. Переход от δ' и $r(r')$ к значениям их логарифмов (\lg) означает только изменение масштаба сопоставляемых величин. Поэтому указанные выше корреляции не следует противопоставлять друг другу.

2. Проведенные исследования показали, что величина индуцируемых парамагнитных сдвигов определяется относительным расположением резонирующих ядер и центрального атома, а также характером электрон-

но-ядерного взаимодействия в комплексе. Поэтому вопрос о выборе n не является принципиальным, тем более, что псевдоконтактные сдвиги зависят от $n = -3$.

При рассмотрении явления ЯМР в парамагнитных системах отмечалось, что наблюдаемые значения Δ и δ' определяются, в частности, природой координирующего иона. Поэтому авторами работы⁷⁴ проведена сравнительная оценка некоторых комплексов типа $M(DPM)_3$, когда $M = Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb^*$. Критериями такого сопоставления явились: а) положение сигнала протонов трет.-бутильных групп ДРМ; б) градиенты прямой линии графика зависимости $\delta' = \delta'(X_m)$, где X_m — молярное соотношение $M(DPM)_3$ /исследуемое вещество; в) относительные сдвиги в комплексах типа $M\{OP[N(CH_3)_2]\}_4(ClO)_3$, взятые из работы Бриттса и др.⁵⁸; г) отношение уширения (γ_1) к сдвигу (γ_2) сигнала протонов метильных групп трет.-бутанола в присутствии комплексов $M(DPM)_3$. Сопоставление показало, что для получения спектров ПМР 1-го порядка с сохранением структуры мультиплетов лучше всего использовать $Eu(DPM)_3$. Сигнал трет.-бутильных групп этой соли появляется в более сильном поле по сравнению с тетраметилсиланом и, таким образом, не налагается на сигналы исследуемых веществ. Кроме того, парамагнитные сдвиги в слабом поле, индуцируемые $Eu(DPM)_3$, оказываются более подходящими с экспериментальной точки зрения. $Pr(DPM)_3$ следует использовать как дополнение к $Eu(DPM)_3$, особенно при отнесении сигналов трет.-бутильных групп в спектрах стероидов. Необходимо помнить, что сигнал трет.-бутильных групп $Pr(DPM)_3$, появляющийся в области 3—5 м. д. (δ), может налагаться на сигналы исследуемых соединений. В работах^{74, 78} можно найти условия применения $M(DPM)_3$ (растворимость **, влияние H_2O и т. д.). В ряде публикаций детально анализируется стехиометрия в системе растворенное (исследуемое) вещество — сдвигающий реагент. Установлено⁸⁰, что, если концентрация лиганда много больше концентрации сдвигающего реагента, то парамагнитный комплекс имеет состав 1:2, а не 1:1, как считают авторы работы⁸¹. В⁸⁰ рассмотрены также детали использования зависимости наблюдаемых парамагнитных сдвигов от соотношения концентрации лиганда и лантанида. Обстоятельный анализ использования $M(DPM)_3$ как сдвигающих реагентов, а также возможностей метода можно найти в работах^{75, 82}.

Проведенные исследования показали, что парамагнитные сдвиги, индуцируемые лантанидами, существенно зависят от структуры дикетона^{82—84}. Было установлено, что *три[3-трет.-бутилгидроксиметилен-(+)-камфорат]европия* можно использовать для определения энантиомерной чистоты⁸⁵. Однако его применение оказалось ограниченным^{86, 87}. Более эффективным оптически активным сдвигающим реагентом оказался *три[3-гептафторпропилгидроксиметилен-(+)-камфорат]европия*⁸⁶. Вместе с тем, использование $Eu(DPM)_3$ для подобных целей тоже может быть успешным⁸⁷. В работе⁷⁶ проведено сопоставление $Eu(DPM)_3$; $Eu(FOD)_3$ -*три(1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионат)европия* и $Eu(FND)_3$ -*три(1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-декафтор-3,6-гептандионат)европия*.

В разд. II отмечено, что в общем случае наблюдаемые в спектрах ЯМР парамагнитные сдвиги (δ') и уширения (Δ) резонансных линий определяются формулами (16) и (17). Практическое же использование значений δ' и Δ основано на выражениях (18)—(24), реализация которых определяется природой парамагнитного комплекса и температурой исследуемого образца. Этот вопрос для комплексов редкоземельных элемент-

* См. также работы^{76—77}.

** Об использовании сероуглерода как растворителя см. работу⁷⁹.

тов в литературе почти не обсуждался. Из опубликованных работ только в нескольких сообщалось о варьировании температуры^{57, 71, 77, 88—92}. В этой связи представляет интерес влияние температуры исследуемого образца на величину парамагнитных сдвигов, индуцируемых Eu(ФОД)₃ в спектрах ЯМР лимонидов⁸⁸. Оказалось, что при увеличении температуры значения δ' для сигналов некоторых протонов увеличиваются. Этот факт авторы работы⁸⁸ считают неожиданным на том основании, что парамагнитные сдвиги обратно пропорциональны температуре исследуемого образца (разд. II). Однако в случае медленного обмена увеличение температуры приводит к уменьшению значения τ_m , поэтому величина δ' в спектрах ЯМР должна увеличиваться. В частности, если в спектре молекулы лиганда имеются сигналы с существенно отличающимися значениями ω , то возможны случаи, когда для них (16) и (17) будут аппроксимироваться различными выражениями из (18) — (24). Поэтому получение зависимости $\delta' = \delta'(T)$ может быть не только желательным, но и необходимым.

К настоящему времени имеются уже публикации об исследовании ЯМР на других (кроме протона) ядрах с использованием добавок комплексов редкоземельных элементов. Рассмотрено влияние Eu(ДПМ)₃ и Yb(ДПМ)₃ на спектры ЯМР ¹⁴N пирролидона, *n*-пропиламина, пиридина, N-метилимидазола, ацетонитрила, диметилформамида⁹³. Бриггс с соавторами показал эффективность расшифровки спектров ЯМР ¹³C с помощью *tris*(дипивалоилметан) лантанидов⁹⁴. Авторы работы⁹⁵ использовали парамагнитные сдвиги, индуцируемые Eu(ДПМ)₃ в спектрах ЯМР ¹³C, для структурных исследований. Был также предложен метод отнесения сигналов в спектрах ЯМР ¹³C, основанный на совместном использовании M(ДПМ)₃ и гетероядерного ¹³C — {¹H} двойного резонанса⁹⁶. Следует отметить работу Сандерса и Вильямса⁹⁷ о природе индуцируемых лантанидами сдвигов в спектрах ЯМР ³¹P. В частности, ими было установлено, что Eu(NO₃)₃ · 6 H₂O является эффективным сдвигающим реагентом в полярных растворителях для соединений с функциональной группой X—O[—] (X=R—CO[—], R₃P⁺; R₃As⁺). Интересные результаты получены авторами работ^{98, 99}, в которых обсуждается изотопный эффект дейтерия на парамагнитные сдвиги, индуцируемые в спектрах ЯМР комплексами лантанидов. Необходимо также отметить работы Виллкотта с соавторами^{100, 101}, в которых обсуждается статистический метод анализа парамагнитных сдвигов, индуцируемых комплексами редкоземельных элементов. Наконец, в работах^{102, 103} об использовании сдвигающих реагентов можно найти достаточно полный список публикаций 1969—1971 гг., а также часть публикаций 1972 г.

В заключение этого раздела необходимо отметить следующее. Во-первых, изменение относительного содержания лиганда и лантанида в широких пределах может существенно влиять на постоянство состава комплекса в растворе. Во-вторых, рентгеноструктурный анализ комплексов*. Но (ДПМ)₃·VIII¹⁰⁴ и Eu(ДПМ)₃·IX¹⁰⁵ показал, что парамагнитные комплексы лантанидов, применяемые как сдвигающие реагенты, могут иметь симметрию, отличную от аксиальной**. Так, например, в работе¹⁰⁵ согласие между экспериментальными и вычисленными (случай аксиальной симметрии) парамагнитными сдвигами было получено только при заведомо неправильном отнесении сигналов. В третьих, природа электронно-ядерного взаимодействия в комплексах редкоземельных элементов с органическими лигандами, в отличие от комплексов элементов первой переходной группы, изучена сравнительно слабо. Большинство

* VIII — 4-николин; IX — 3,3-диметилэтан, 1-оксид.

** См. также работу¹⁰⁶.

исследователей считают не обязательным привлечение контактного механизма для объяснения природы парамагнитных сдвигов, индуцируемых комплексами лантанидов. Однако существует мнение, что вклад контактного взаимодействия в парамагнитные сдвиги, индуцируемые комплексами редкоземельных элементов, может быть существенным^{20, 21, 72}. Поэтому, используя для структурных исследований парамагнитные сдвиги, индуцируемые в спектрах ЯМР комплексами лантанидов, следует проявлять осторожность. Если парамагнитный комплекс используется только для увеличения отношения разницы химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, то в этом случае достаточно записать спектр ЯМР исследуемого вещества с одной или несколькими добавками сдвигающего реагента. Следует, однако, иметь в виду, что координация с лантанидом может влиять на величину констант спин-спинового взаимодействия ядер молекулы лиганда¹⁰⁷. Интересно предложение использовать в качестве сдвигающих реагентов германо-порфириновые системы¹⁰⁸. Авторы работы¹⁰⁸, в которой описан метод получения таких систем, отмечают, в частности, что они диамагнитны, и в отличие от парамагнитных сдвигающих реагентов, не дают уширения резонансных линий в спектрах ЯМР.

* * *

Проведенные исследования показали, что парамагнитные комплексы редкоземельных элементов могут быть использованы для существенного облегчения расшифровки спектров ЯМР, что расширяет возможности метода ЯМР в изучении строения органических лигандов. Дальнейший прогресс в использовании метода сдвигающего реагента связан с необходимостью более глубокого изучения природы электронно-ядерного взаимодействия в парамагнитных комплексах лантанидов. Что касается названия метода — метод сдвигающего реагента, получившего в зарубежной литературе широкое распространение, то оно точно отражает последствия применения лантанидов. Однако, если иметь в виду природу сдвигов и уширений резонансных линий, то метод, основанный на использовании особенностей спектров ЯМР парамагнитных систем, логично называть методом парамагнитных добавок.

Зачастую анализируемый спектр ЯМР удовлетворяет требованиям для спектров первого порядка, но его расшифровка не однозначна из-за неопределенности в геометрии молекулы. В этом случае использование комплексов элементов первой переходной группы для установления структуры органических лигандов также может оказаться эффективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. D. Knight, Phys. Rev., **76**, 1259 (1949).
2. Д. Р. Итон, В. Д. Филипс, Ж. структ. химии, **9**, 153 (1968).
3. А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
4. R. W. Kluijver, W. D. Horrocks, Там же, **87**, 5350 (1965).
5. R. W. Kluijver, W. D. Horrocks, Там же, **87**, 5350 (1965).
6. J. H. Narpe, R. J. Ward, J. Chem. Phys., **38**, 211 (1963).
7. D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips, R. E. Benson, Dis. Faraday Soc., **34**, 77 (1962).
8. R. W. Kluijver, W. D. Horrocks, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1399 (1966).
9. R. W. Kluijver, W. D. Horrocks, Inorg. Chem., **5**, 152 (1966).
10. R. H. Holm, G. W. Everett, W. D. Horrocks, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1071 (1966).
11. D. R. Eaton, A. D. Josey, R. E. Benson, Там же, **89**, 4040 (1967).
12. R. J. Fitzgerald, R. S. Drago, Там же, **90**, 2523 (1968).
13. T. Umezawa, I. Morishima, Y. Akana, K. Fukuta, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 379 (1970).

14. I. Morishima, K. Okada, T. Yonezawa, K. Goto, J. Chem. Soc. (D), **1970**, 1535.
15. T. Yonezawa, I. Morishima, Y. Ohmori, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1267 (1970).
16. K. E. Schwarzhan, Ang. Chem., **82**, 227 (1970).
17. D. Doddrell, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4484 (1970).
18. W. D. Perry, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2183 (1971).
19. H. Huber, C. Pascual, Helv. chim. acta, **54**, 913 (1971).
20. K. Togi, Y. Yoshimura, M. Kainoshio, K. Ajisaka, Tetrahedron Letters, **1973**, 1573.
21. G. E. Hawkes, C. Marzin, S. R. Johns, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **95**, 1661 (1973).
22. Е. Е. Заев, Г. И. Скубневская, Ю. Н. Молин, Ж. структ. химии, **6**, 639 (1965).
23. Е. Е. Заев, Ю. Н. Молин, Там же, **7**, 680 (1966).
24. Е. Е. Заев, Ю. Н. Молин, Г. М. Жидомиров, В. В. Воеводский, ДАН, **173**, 1370 (1967).
25. Ю. Н. Молин, Ж. структ. химии, **10**, 932 (1969).
26. Р. З. Сагдеев, Ю. Н. Молин, Э. В. Дворников, В. А. Григорьев, Т. А. Лузини, Там же, **12**, 245 (1971).
27. Е. Н. Берус, Ю. Г. Гладкий, В. А. Бархаш, Ю. Н. Молин, ДАН, **197**, 1362 (1971).
28. В. К. Воронов, Изв. СО АН СССР, Сер. хим., 1971, 67.
29. Н. Д. Чувылкин, Г. М. Жидомиров, Ж. структ. химии, **13**, 236 (1972).
30. Е. Н. Берус, Н. В. Счастливцев, В. А. Бархаш, Ю. Н. Молин, Там же, **14**, 34 (1973).
31. Н. М. McConnell, R. E. Robertson, J. Chem. Phys., **29**, 1361 (1958).
32. B. Bleany, J. Magn. Resonance, **8**, 91 (1972).
33. B. Bleany, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, Chem. Commun., **1972**, 791.
34. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
35. R. A. Zelonka, M. C. Baird, Chem. Commun., **1970**, 1448.
36. Дж. Эмсли, Дж. Фини, Л. Сатклиф. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, «Мир», М., 1968, т. 1; 1969, т. 2.
37. D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips, R. E. Benson, J. Chem. Phys., **39**, 3513 (1963).
38. Н. М. McConnell, Там же, **30**, 126 (1959).
39. NMR Spectra Catalog Varian Associates, Palo Alto, California, 2, 1961, spektrum № 306.
40. Е. Е. Заев, В. К. Воронов, М. С. Швартсберг, С. Ф. Васильевский, Ю. Молин, И. Л. Котляревский, Tetrahedron Letters, **1968**, 617.
41. В. К. Воронов, Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнинова, Г. Г. Скворцова, ХГС, **1971**, 1416.
42. T. J. Swift, R. E. Conik, J. Chem. Phys., **37**, 307 (1962).
43. S. Martinet-Carrera, Acta Cryst., **20**, 783 (1966).
44. I. Morishima, K. Okada, M. Okashi, F. Yonezawa, J. Chem. Soc. (D), **1971**, 34.
45. E. Gillies, W. A. Szarek, M. C. Baird, Canad. J. Chem., **49**, 211 (1971).
46. D. F. S. Natusch, J. Am. Chem. Soc., **95**, 1688 (1973).
47. I. Morishima, K. Okada, M. Okashi, F. Yonezawa, J. Chem. Soc. (D), **1971**, 33.
48. В. К. Воронов, Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнинова, Г. Г. Скворцова, ХГС, **1972**, 994.
49. C. C. Hinckley, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5160 (1969).
50. K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, Там же, **87**, 5254 (1965).
51. C. C. Hinckley, J. Org. Chem., **35**, 2834 (1970).
52. J. K. M. Sanders, D. H. Williams, Chem. Commun., 1970, 422.
53. G. H. Wahl, M. R. Peterson, Там же, **1970**, 1167.
54. P. V. Demarko, T. K. Elzey, R. B. Lewis, E. Wenker, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5735 (1990).
55. N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, J. J. Tyminski, Там же, **91**, 337 (1969).
56. P. V. Demarko, T. K. Elzey, R. B. Lewis, E. Wenker, Там же, **92**, 5737 (1970).
57. D. G. Buckley, G. H. Green, E. Ritchie, W. C. Taylor, Chem. a. Ind., **1971**, 298.
58. J. Briggs, G. H. Frost, F. A. Hart, G. R. Moss, M. L. Staniforth, Chem. Commun., **1970**, 749.

59. J. Briggs, F. A. Hart, G. R. Moss, Там же, 1970, 1506.
60. M. R. Willkott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke, G. Schroder, Tetrahedron Letters, 1971, 1579.
61. P. H. Mazzocchi, H. J. Tamburin, G. R. Miller, Там же, 1971, 1819.
62. S. B. Tjan, F. R. Visser, Там же, 1971, 2833.
63. M. Kishi, K. Tori, T. Komeno, Там же, 1971, 3525.
64. P. Belanger, Chem. Commun., 1971, 266.
65. C. Beate, Z. W. Wolkowski, N. Thoai, Tetrahedron Letters, 1971, 817.
66. Z. W. Wolkowski, Там же, 1971, 821.
67. L. Ernst, A. Mannschreck, Там же, 1971, 3023.
68. T. Okutai, A. Morimoto, T. Kanoko, K. Masuda, Там же, 1971, 115.
69. C. C. Hinckley, M. R. Klotz, F. Patil, J. Am. Chem. Soc., 93, 2417 (1971).
70. J. Fleming, S. W. Hanson, J. K. M. Sanders, Tetrahedron Letters, 1971, 3733.
71. K. G. Morallee, E. Nieboer, F. J. C. Rossoti, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, R. A. Dwek, J. Chem. Soc. (D), 1970, 1132.
72. J. Reuben, J. S. Leigh, J. Am. Chem. Soc., 94, 2789 (1972).
73. A. J. Rafalski, J. Barchiszewski, M. Wiewirowski, Tetrahedron Letters, 1971, 2829.
74. D. R. Crump, J. K. M. Sanders, D. H. Williams, Там же, 1970, 4419.
75. W. D. Horrocks, J. P. Sipe, J. Am. Chem. Soc., 93, 6800 (1971).
76. C. A. Burgett, P. Warner, J. Magn. Resonance, 8, 87 (1972).
77. A. Ahmad, N. S. Bhacca, J. Selbin, J. D. Wander, J. Am. Chem. Soc., 93, 2564 (1971).
78. D. R. Crump, J. K. M. Sanders, D. H. Williams, Tetrahedron Letters, 1970, 4949.
79. D. B. Walters, Analyt. Chem. Acta, 60, 421 (1972).
80. B. L. Shapiro, M. D. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 94, 8185 (1972).
81. J. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall, A. G. Marshall, Canad. J. Chem., 50, 2119 (1972).
82. J. K. M. Sanders, D. H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 93, 641 (1971).
83. C. Reyes-Zamora, C. S. Tsai, Chem. Commun., 1971, 1047.
84. R. E. Rondeau, R. E. Sievers, J. Am. Chem. Soc., 93, 1522 (1971).
85. G. M. Whitesides, D. W. Lewis, Там же, 92, 6979 (1970).
86. R. R. Fraser, M. A. Petit, J. K. M. Sanders, Chem. Commun., 1971, 1451.
87. J. L. Greene, P. B. Shevlin, Там же, 1971, 1092.
88. R. D. Bennett, R. E. Schuster, Tetrahedron Letters, 1972, 673.
89. C. Beante, S. Cornuel, D. Lelandais, N. Thoai, Z. W. Wolkowski, Там же, 1972, 1099.
90. N. S. Bhacca, J. Selbin, J. D. Wander, J. Am. Chem. Soc., 94, 8719 (1972).
91. A. M. Grotens, J. J. M. Backus, E. de Boer, Tetrahedron Letters, 1973, 1465.
92. A. M. Grotens, J. J. M. Backus, F. W. Pijpers, E. de Boer, Там же, 1973, 1467.
93. W. Witanowsky, L. Stefaniak, H. Janusiewsky, Z. W. Wolkowski, Там же, 1971, 1653.
94. J. Briggs, F. A. Hart, G. P. Moss, E. W. Randall, Chem. Commun., 1971, 364.
95. J. C. Duggan, W. H. Urry, Tetrahedron Letters, 1971, 4197.
96. B. Birdsall, J. Feeney, J. A. Glael, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, Chem. Commun., 1971, 1473.
97. J. K. M. Sanders, D. H. Williams, Tetrahedron Letters, 1971, 2813.
98. C. C. Hinckley, W. A. Boyd, G. V. Smith, Там же, 1972, 879.
99. A. M. Grotens, C. M. Hilbers, E. de Boer, Там же, 1972, 2067.
100. M. R. Willkott, R. E. Lenkinski, R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 94, 1742 (1972).
101. R. S. Davis, M. R. Willkott, Там же, 94, 1744 (1972).
102. F. Lefevre, M. L. Martin, Org. Magn. Resonance, 4, 737 (1972).
103. J. Barchiszewski, A. J. Rafalski, Wiadomosci Chem., 26, 377 (1972).
104. W. D. Horrocks, J. P. Sipe, J. R. Luber, J. Am. Chem. Soc., 93, 5258 (1971).
105. J. J. Uebel, R. M. Wing, Там же, 94, 8910 (1972).
106. C. L. Honeybourne, Tetrahedron Letters, 1972, 1095.
107. B. L. Shapiro, M. D. Johnston, R. L. R. Towns, J. Am. Chem. Soc., 94, 4381 (1972).
108. J. E. Maskasky, M. E. Кенней, Там же, 93, 2060 (1971).
109. S. J. Weissman, Там же, 93, 4928 (1971).

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР,
Иркутск