

УДК 543.422.25

## ПАРАМАГНИТНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

*В. К. 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.<sup>1</sup>, наиболее плодотворные исследования в этой области относятся к последним десяти годам, что совпало с общим прогрессом техники ЯМР-спектроскопии. Работы, выполненные за рубежом Мак-Коннелом, 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<sup>2,3</sup>. 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 выражением<sup>2</sup>:

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

где:  $\gamma_e$  и  $\gamma_n$  — гиромагнитные отношения для электрона и протона;  $g$  — есть  $g$ -фактор парамагнитного соединения;  $S$  — спин комплекса;  $\beta$  — 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,  $\beta_n$  — ядерный магнетон,  $\rho(N)$  — плотность неспаренного электронного спина на данном ядре, определяемая выражением

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

$\psi$  — волновая функция электронов молекулы; остальные обозначения в последнем выражении имеют общепринятые значения<sup>2,3</sup>.

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 нуля<sup>2</sup>. 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  $\omega_p$  зависит от типа симметрии парамагнитного комплекса. Для случая хаотически движущегося в растворе парамагнитного иона, электрическое поле вокруг которого обладает тетрагональной симметрией, псевдоконтактный сдвиг дается выражением<sup>2</sup>:

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

Здесь:  $\varphi$  — угол между осью симметрии и радиусом — вектором, направленным от центра координирующего иона к протону;  $r$  — величина радиуса-вектора;  $g_{\parallel}$  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<sup>2,4-30</sup>.

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 комплекса<sup>31</sup>. Блини показал<sup>32</sup>, что псевдоконтактные сдвиги в спектрах ЯМР, обуславливаемые парамагнитными комплексами лантанидов, характеризующихся изотропным  $g$ -фактором, являются следствием анизотропии восприимчивости. В этом случае для аксиально симметричного комплекса  $\omega_p$  определяется следующим выражением<sup>32, 33</sup>:

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

Здесь:  $A_0^2$  — коэффициент кристаллического поля,  $\langle d^2 \rangle$  — среднее значение квадрата электронного радиуса 4- $f$  электронов,  $\langle J \| a \| J \rangle$  — численный коэффициент; остальные обозначения аналогичны обозначениям в (1) и (2). Первый сомножитель в формуле (2-A) зависит от  $T^{-2}$ , а не от  $T^{-1}$  [ср. с (2)]. Однако зависимость от  $\varphi$  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-A) в структурных исследованиях влияние третьего сомножителя можно учесть с помощью соответствующей процедуры, четвертый же член для трехвалентных лантанидов табулирован<sup>33</sup>. Выражение (2-A) получено только с учетом основного состояния, поэтому комплекс европия не должен индуцировать сдвиги, так как для  $\text{Eu}^{3+}$   $J=0$ . Но  $\text{Eu}^{3+}$  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-A), что и объясняет появление сдвигов в комплексах европия<sup>32\*</sup>.

Времена продольной ( $T_{1M}$ ) и поперечной ( $T_{2M}$ ) релаксации протонов в координационной сфере даются формулами<sup>2</sup>:

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

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

$$\frac{1}{NT_{2M}} = \left( \frac{1}{15} \right) S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2 \left( \frac{n_h}{N_p} \right) \left( \frac{1}{r^3} \right) \left( 7\tau_c + \frac{13\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right) + \quad (5)$$

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

где:  $n_h$  — число ядер в сфере парамагнитного комплекса;  $N_p$  — молярная концентрация резонирующих ядер;  $N$  — молярная концентрация парамагнитных ионов;  $\omega_s$  — частота ларморовой прецессии электрона;  $\tau_c$  и  $\tau_e$  — времена корреляции контактного и псевдоконтактного взаимодей-

\* Природа сдвигов, индуцируемых парамагнитными комплексами европия, обсуждается также в статье Вейсманна<sup>109</sup>.

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

Поскольку  $\tau_e$  и  $\tau_c$  являются характеристиками случайных процессов, то для каждой конкретной ситуации необходимо специальное рассмотрение. Однако в общем случае  $\tau_e$  и  $\tau_c$  определяются наиболее быстрыми молекулярными процессами. Кроме того,  $\tau_e^{-1}$  и  $\tau_c^{-1}$  могут заметно отличаться от  $\omega_s$ , 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  $\tau_e$  от  $\tau_c$ , удовлетворяют различным неравенствам. Например, для  $Mn^{2+}$  при частоте протонного резонанса 30 МГц 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  $\tau_e$  и  $\tau_c$  равны между собой или отличаются незначительно, что будет иметь место, в частности, при условии быстрой релаксации электронного спина <sup>34</sup> ( $\tau_s \ll \tau_h, \tau_r$ ). При частоте протонного резонанса 100 МГц  $\omega_s \cdot \tau_e \ll 1$ , если  $\tau_e$  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  $\delta_k'$  — наблюдаемый контактный сдвиг резонансной линии; В и С — постоянные для исследуемого образца при данной температуре. Для комплексов, в которых контактное взаимодействие не проявляется, время релаксации ядра определяется расстоянием для координирующего иона:

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

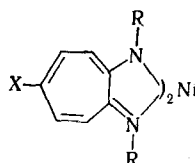
Изучение явления ЯМР в парамагнитных системах позволяет получать важную информацию о строении многоэлектронных систем. Этот факт становится очевидным, если принять во внимание то, что выражения (1), (2), (2-А) и (3), определяющие параметры спектры ЯМР парамагнитных систем, связаны с электронной и геометрической 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 уширения 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) <sup>4</sup>. 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,  $\text{Cu}(\text{гексафторацетилацетоната})_2$  и  $\text{Cu}(\text{трифторацетилацетоната})_2$  при растворении в хлороформе ( $10^{-3}$  М) дают хорошо разрешенные спектры ЭПР, в которых наблюдается сверхтонкая структура. При добавлении в раствор только  $10^{-2}$  М стабильного радикала ди-*т*-трет-бутилнитроксида (ДБНО) сигналы ЭПР уширяются так, что сверхтонкая структура в них не разрешается, а спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  этих комплексов в хлороформе наблюдать не удастся. Однако при растворении их в ДБНО записать спектры  $^{19}\text{F}$  оказывается возможным. Это объясняется тем, что спиновый обмен между свободным радикалом и комплексом меди уменьшает время электронной релаксации, позволяя детектировать сигнал ЯМР <sup>35</sup>.

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

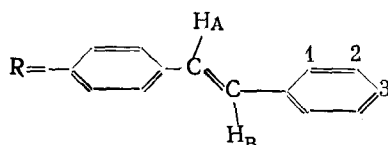
В настоящее время ЯМР является мощным методом исследования многоэлектронных систем, так как параметры спектров ЯМР несут ценную информацию об электронной и геометрической структуре молекул <sup>36</sup>. Однако зачастую отнесение резонансных линий в спектрах ЯМР с использованием простых правил анализа 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 химических сдвигов сигналов протонов станет больше величины константы спин-спиновой связи между ними и анализ спектра существенно упрощится.

# 1. Комплексы элементов первой переходной группы

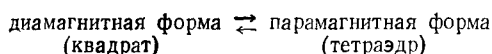
Отмеченное выше обстоятельство, по-видимому, впервые было использовано для определения констант спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) в замещенных аминотропоиноминах (I), координированных с никелем. Детальное рассмотрение этого вопроса провели Итон с сотр. в работе<sup>37</sup>. Предполагалось, что спин-спиновое взаимодействие в ароматических и ненасыщенных соединениях не далее, чем через три связи передается преимущественно  $\sigma$ -электронами<sup>38</sup>. В парамагнитных же комплексах никеля с I контактные сдвиги обусловлены возмущением  $\pi$ -системы молекулы лиганда<sup>7</sup>. Поэтому можно ожидать, что  $J$ , найденная из спектра ПМР парамагнитного комплекса, будет близка к значению  $J$  в диамагнитной молекуле. Лиганд имел структуру:



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



Для сравнения там же изображен спектр ПМР *транс*-стильбена, взятый нами из каталога фирмы Varian<sup>39</sup>. 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, В). Комплексы 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 гц<sup>7</sup>.

Обычно же спектр высокого разрешения парамагнитного комплекса не удастся 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 ЯМР<sup>36</sup>. Известно, что в случае участия протона H

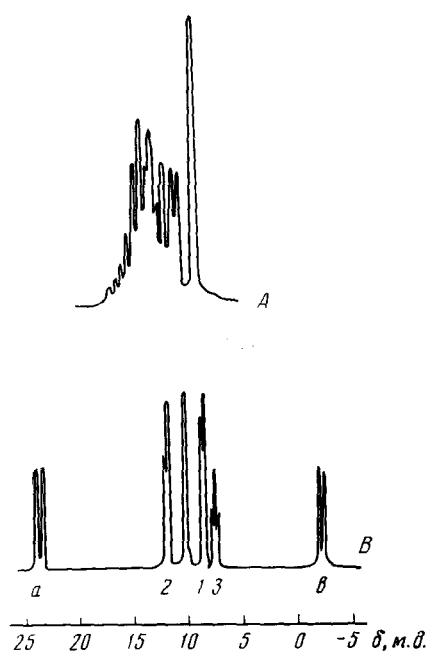


Рис. 1

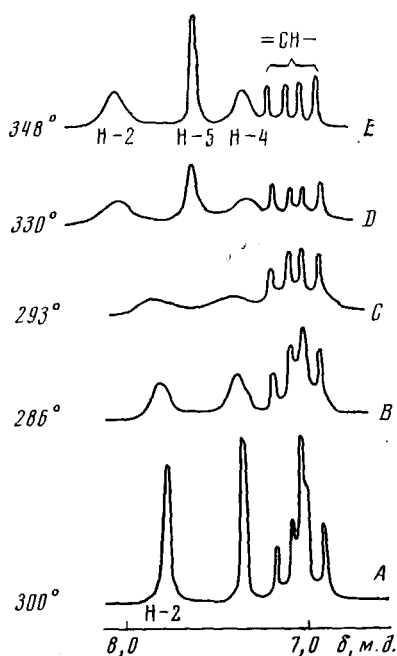


Рис. 3

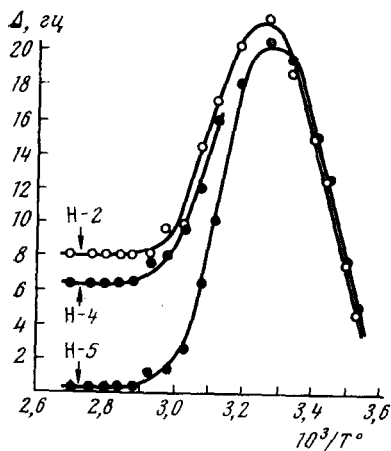


Рис. 2

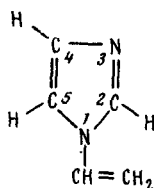


Рис. 1. А — спектр ПМР транс-стильбена, В — часть спектра ПМР парамагнитного комплекса, обусловливаемая протонами транс-стильбена.

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

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

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

$$\delta_H = P_A \cdot \delta_A + P_B \cdot \delta_B$$

где  $P_A$  и  $P_B$  — молярные доли  $H_A$  и  $H_B$ ,  $\delta_A$  и  $\delta_B$  — химические сдвиги сигнала протона в окружении А и В. В нашем случае А и В суть свободная ( $P_C$ ,  $\delta_C$ ) и координированная ( $P_M$ ,  $\delta_M$ ) с парамагнитным ионом молекулы, откуда

$$\delta_H = P_C \cdot \delta_C + P_M \cdot \delta_M = \delta_C + (\delta_M + \delta_C) P_M = \delta_C + \omega \cdot P_M \quad (15)$$

$$\delta_M - \delta_C = \omega; \quad P_C + P_M = 1$$

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  $\delta_H$  от  $P_M$  является критерием характеристики комплексообразования в исследуемом образце. Кроме того, выражение (15) позволяет путем экстраполяции графической зависимости  $\delta_H = f(P_M)$  определять значения  $\omega$ , когда  $P_M = 1$  и  $\delta_c$ , когда  $P_M = 0$ . Такая методика использовалась для отнесения сигналов в спектрах ПМР пиридин-, хинолин- и изохинолин-N-оксида<sup>5,8</sup>.

В работе<sup>40</sup> 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)<sup>41</sup>. Отнесение основывалось на оценке уширений ( $\Delta$ ) и сдвигов ( $\delta'$ ) резонансных линий, вызванных влиянием нескомпенсированного электронного спина парамагнитного комплекса. В случае лабильных комплексов оценка  $\Delta$  и  $\delta'$  сводится к решению уравнений Блоха, модифицированных Мак-Коннелом. Для двухкомпонентной системы анализ уравнений Блоха — Мак-Коннела приводит к следующим выражениям, определяющим наблюдаемые значения  $\Delta$  и  $\delta'$  относительно их ширины и положения в спектре диамагнитного соединения<sup>42</sup>:

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

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

В выражениях (16) и (17)  $\tau_M$  — 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  $\tau_M$ ,  $T_{2M}$ ,  $\omega$  выражения (16) и (17) могут быть упрощены<sup>42</sup>

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<sup>6,10,12</sup> отмечалась незначительная величина псевдоконтактных сдвигов в тех случаях, когда координирующим атомом был никель.



3) промежуточный случай:

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

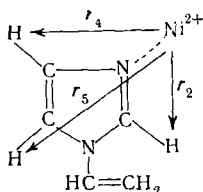
$$\delta' = -\omega \cdot P_M \quad (24)$$

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  $\Delta$  и  $\delta'$  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  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{L}$  (L—II) от температуры. Из графиков следует, что значение  $\Delta$  до  $313^\circ\text{K}$  определяется выражением (18). Для установления аппроксимации (16) и (17) в области  $313\text{—}370^\circ\text{K}$  принималась во внимание зависимость значений  $\delta'$  от температуры. Кроме того, оценивались отношения  $(r_3/r_2)^6$ ,  $(r_5/r_4)^6$ ,  $(r_4/r_2)^6$  с использованием данных о геометрии имидазола<sup>43</sup>, а также значений ионного радиуса  $\text{Ni}^{2+}$  и вандерваальсова радиуса азота.



Из сопоставления значений  $\Delta$  и  $\delta'$ , 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  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{L}$  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  $\Delta$  определяется первым слагаемым выражения (16). Положение сигналов протонов 2-Н, 4-Н, 5-Н и  $\text{CH-}$  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 работы<sup>40</sup>. На рис. 4 приведен спектр 1,3,5-триметилпиразола (IV) без добавки (А) и с добавкой (В) соли  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , образующей парамагнитный комплекс с IV. Как видно из рис. 4А, отнесение сигналов 3- $\text{CH}_3$  и 5- $\text{CH}_3$  групп не является однозначным, так как их протоны, резонируя в сильном поле, обуславливают по-

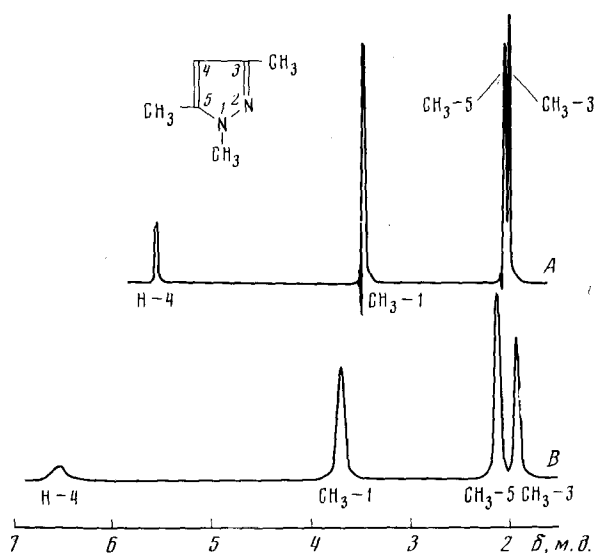


Рис. 4. Спектр ПМР 1,3,5-триметилпиразола без добавки (А) и с добавкой (В)  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\Delta$  и  $\delta'$  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 обуславливается протонами группы 3- $\text{CH}_3$ . На рис. 5 приведены спектры одного из изомеров диметилпиразола

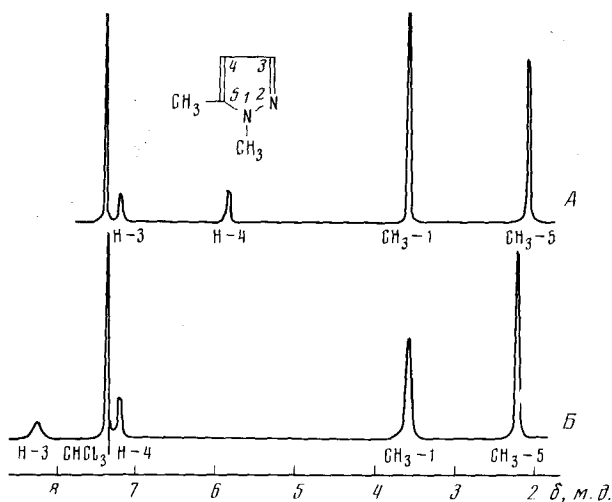


Рис. 5. Спектр ПМР 1,5-диметилпиразола без добавки (А) и с добавкой (В)  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

без добавки (А) и с добавкой (В) той же соли никеля. Так как значение  $\Delta$  сигнала протона 4-Н, положение которого в спектре известно, существенно меньше значения  $\Delta$  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 <sup>40, 41</sup> молярная доля парамагнитного комплекса не превышала

$10^{-2} - 10^{-3}$ , что обеспечивало постоянство состава комплекса и линейную зависимость  $\delta'$  от  $R_M$ . 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<sup>13, 44-46</sup> также использовали добавки солей металлов первой переходной группы для анализа спектров ПМР. В частности<sup>13</sup>,

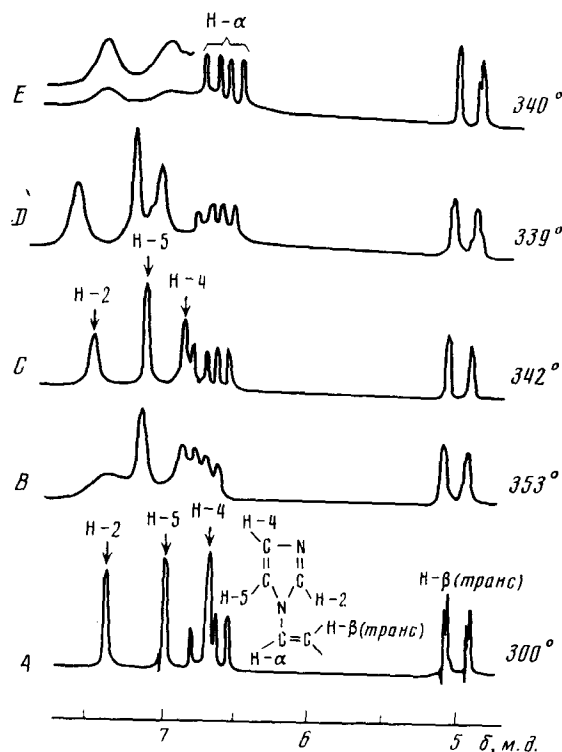


Рис. 6. Спектр ПМР N-винylimидазола без добавки (А) и с добавкой парамагнитного комплекса при различных температурах: В— $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{Lig}$  С— $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{L}$  D— $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{L}$  E— $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{L}$

установлено относительное расположение  $\text{NH}_2$ -, 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 тропина<sup>44</sup>. При этом принималось во внимание влияние ориентации неподеленной пары азота на парамагнитные сдвиги в спектрах пиперидинов, индуцируемые  $\text{Ni}(\text{AA})_2$ <sup>47</sup>. 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 температуре<sup>45</sup>.

В заключение раздела следует отметить, что для различных лигандов и координирующих ионов, которые могут образовывать комплексы, отличающиеся значениями  $\omega$  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  $\tau_s(\tau_s^{\text{Mn}} \text{ и } \tau_s^{\text{Cu}} \gg \tau_s^{\text{Ni}}; \tau_s^{\text{Co}}; \tau_s^{\text{Fe}})$ <sup>34</sup>, то и сопоставление значений  $\Delta$  и  $\delta'$  с це-

\*  $(\text{AA})_2$  — (ацетилацетонат)<sub>2</sub>.

лью отнесения резонансных линий оказывается возможным при различных температурах исследуемых образцов. Этот факт иллюстрирует рис. 6<sup>48</sup>. 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 Хинкля<sup>49</sup>. В ней сообщалось о сопоставлении спектра ПМР раствора холестерина без

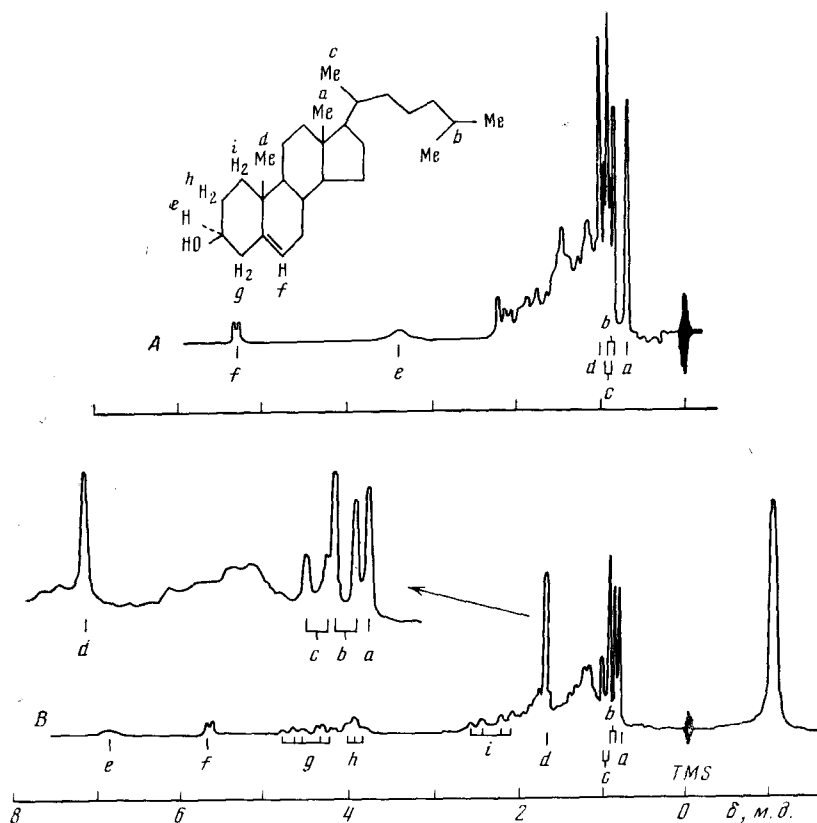


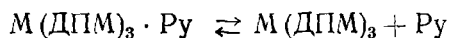
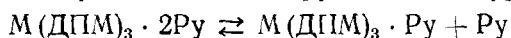
Рис. 7. А — спектр ПМР холестерина в CCl<sub>4</sub>, В — спектр того же вещества, но с добавкой комплекса Eu(ДПМ)<sub>3</sub>·2Рy. Сигнал в сильном поле принадлежит метильным протонам ДПМ

добавок и с добавками парамагнитного комплекса Eu(ДПМ)<sub>3</sub>·2 Рy {ДПМ — дипивалоилметан — является соединением 2,2,6,6-тетрамил-гептан — 3,5-дионом<sup>50</sup>; Рy — пиридин}. Использование комплекса европия автор статьи объясняет очень коротким временем электронной релаксации ( $\tau_s$ ) ионов редкоземельных элементов. Поэтому (см. разд. II) комплексообразование *трис*(дипивалоилметана)европия приводит к незначительному уширению резонансных линий, в то же время парамагнитные сдвиги их оказываются существенными. На рис. 7 приведен спектр холестерина (V) в растворе четыреххлористого углерода без добавки (7-А) и с добавкой Eu(ДПМ)<sub>3</sub>·2 Рy<sup>49</sup>. В спектре свободного лиганда протоны метильных, а также метиленовых и метинных групп, не

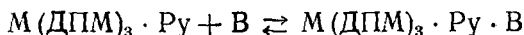
связанные с атомом кислорода, резонируют в сильном поле, образуя неразрешенный мультиплет. Остальные протоны резонируют в более слабом поле. Координация (V) с ионом европия приводит к заметному смещению сигналов в спектре. Наибольшие парамагнитные сдвиги наблюдаются для сигналов винильного протона  $f$ , 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  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Pu}$  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 обуславливается псевдоконтактным взаимодействием<sup>4</sup>. 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  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Pu}$  можно использовать для конформационного анализа стероидов и других подобных соединений. Способность  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Pu}$  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 реагент<sup>49</sup>.

В следующей своей статье<sup>51</sup> 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. Анализ спектра Хинклей предположил следующее объяснение использования парамагнитных добавок.

При растворении комплекса  $\text{M}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Pu}$  ( $\text{M}$  — редкоземельный элемент) в  $\text{CCl}_4$  молекула его диссоциирует согласно уравнениям:



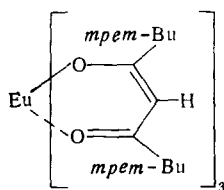
Если органическое соединение (B), имеющее координирующую группу, добавить в этот раствор, в нем будут ассоциации типа



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

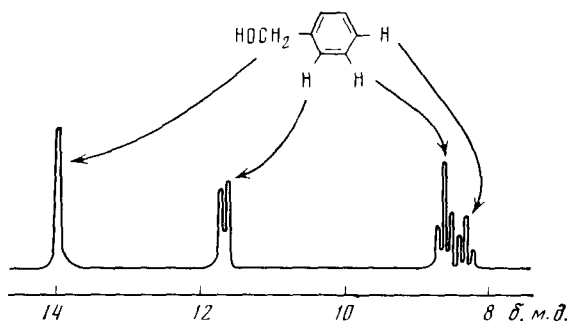
Применение комплексов редкоземельных элементов, по мнению автора работы<sup>51</sup>, должно включать следующие моменты: 1) записывается спектр ПМР соединения B, растворенного в  $\text{CCl}_4$ , без добавки, а затем с одной или несколькими добавками  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot 2\text{Pu}$ . Отыскание 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  $\text{Eu}^{3+}$  равен 0,950 Å). В соответствии с этим производится расщепление спектра B.

Хотя работа<sup>49</sup> 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 Хинклеем<sup>49</sup> Сандерс и Вильямс сообщили, что  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$  является превосходным сдвигающим реагентом<sup>52</sup>. 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 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 ОН-группы при этом уширяется 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 комплексуется ~ 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 работе<sup>52</sup> обсуждаются условия применения  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ . В частности, отмечается его хорошая растворимость в  $\text{CCl}_4$ . Одной из первых была также работа<sup>53</sup>, 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-бутилгексанола, изоборнеола и борнеола<sup>54</sup>. 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  $(3 \cos^2 \varphi - 1)$  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-

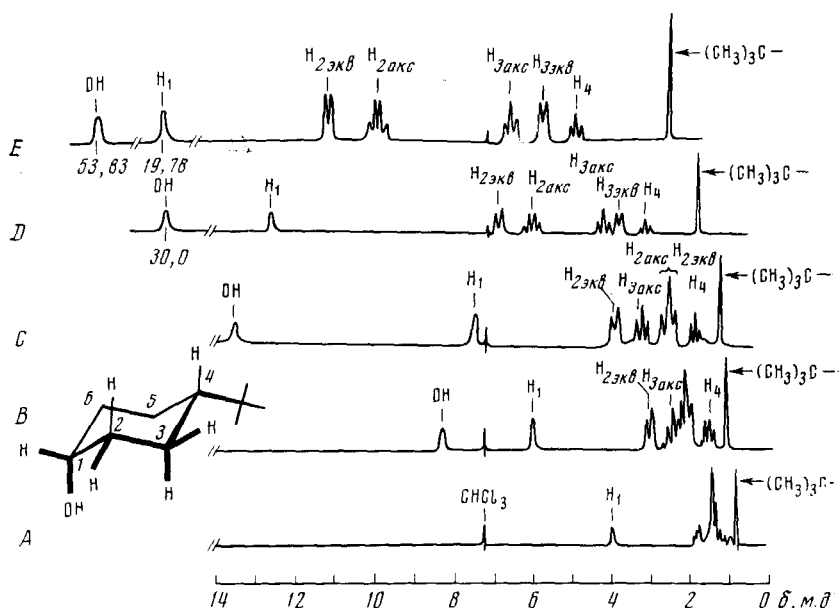


Рис. 9. Спектр ПМР *цис*-4-*терт*-бутилциклогексанола (20 мг) в  $\text{CDCl}_3$  (0,4 мл) с различным содержанием  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ : А — 0,0 мг; В — 10,3 мг; С — 16,0 мг; D — 33,1 мг; Е — 60,2 мг (сигнал метильных протонов записан при меньшем усилении в сравнении с другими сигналами).

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 использования  $r'$  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 работы<sup>54</sup>. 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 атомами<sup>55</sup>.

\*\* 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  $\alpha$ -андростан-2  $\beta$ -ола и фриделан-3  $\beta$ -ола<sup>56</sup>.

Возможность использования метода сдвигающего реагента для определения числа и положения метильных групп в молекулах природных соединений была доказана сопоставлением сдвигов, индуцируемых  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$  в спектрах ПМР двадцати двух тритерпенов<sup>57</sup>. 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- $\text{CH}_3$ -группы, значение химического сдвига которого принималось равным 10 м. д.

Бриггс и др.<sup>58</sup> впервые сообщили, что  $\text{Pr}(\text{ДПМ})_3$  также, как и  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ , индуцирует парамагнитные сдвиги в спектрах ПМР. Характерно, что эти сдвиги примерно в три раза больше сдвигов, обуславливаемых  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$  и противоположны им по знаку. В работе<sup>58</sup> приведены значения парамагнитных сдвигов, индуцируемых комплексами типа  $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_4$  в спектре ПМР раствора ацетонитрила (сдвиги даны относительно комплекса ацетонитрила, когда М 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  $\text{M}(\text{ДПМ})_3$ , могут быть использованы как сдвигающие реагенты. Вместе с тем, имеются существенные ограничения в использовании этих комплексов, которые, в частности, определяются следующими причинами<sup>58</sup>.

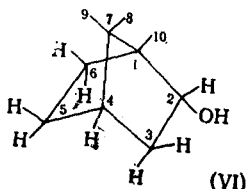
1.  $\text{M}(\text{ДПМ})_3$  образуют комплексы с координационными числами 6, подходящим для координации органических молекул.

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  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OPPh}_3)_3$ ;  $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_4$ ;  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OAsPh}_3)_4$ ;  $\text{Ce}(\text{NCS})_3 \cdot (\text{OPPh}_3)_4$  и перхлораты лантаноидов в спектрах спиртов и кетонов индуцируют незначительные парамагнитные сдвиги (сигнал  $\alpha$ -протонов смещается только приблизительно на 0,5 м. д.).

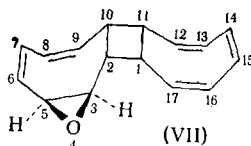


Бриггс с соавторами впервые сопоставил наблюдаемые и рассчитанные парамагнитные сдвиги, индуцируемые  $\text{Pr}(\text{ДПМ})_3$ <sup>59</sup>. В качестве лиганда использовалась молекула борнеола (VI), которая имеет фиксированную конформацию.



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  $(3 \cos^2\varphi - 1) \cdot r^{-3}$ . 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 Å; 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 Å; 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  $(3 \cos^2\varphi - 1)$  в парамагнитные сдвиги (особенно для близко расположенных к координирующему иону резонирующих ядер). Этот вывод подтверждает спектр ПМР 3-тетрациклического эпоксида (VII), снятый в присутствии  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ <sup>60</sup>. Оказалось, что сигналы протонов



$\text{H}-15$  и  $\text{H}-16$ , в отличие от сигналов других протонов, смещаются в сильном поле. Это объясняется тем, что  $\varphi_{\text{H}-15} = 58^\circ$ , а  $\varphi_{\text{H}-16} = 55^\circ$ , т. е. больше  $54,7^\circ$  {если  $\varphi < 54,7^\circ$ , то  $(3 \cos^2\varphi - 1) < 0$ }. 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 работах<sup>61-63</sup>. Следует отметить, что авторы<sup>62</sup> 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 работе<sup>64</sup> 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<sup>65, 66</sup> 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 работе<sup>66</sup> проиллюстрирована эффективность применения Yb(ДПМ)<sub>3</sub> для отнесения сигналов в спектрах ПМР кетонов и альдегидов. Существенное влияние стерических факторов и заряда координирующего атома на индуцируемые лантанидами сдвиги обнаружено также авторами работы<sup>67</sup>, 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)<sub>3</sub> кислородом гидроксильной группы, а не атомом азота четырехчленного цикла<sup>68</sup>. Детали анализа парамагнитных сдвигов в спектрах соединений с несколькими координационными центрами можно найти в работах Хинклея<sup>69</sup> и Сандерса<sup>70</sup> с соавторами.

Зависимость псевдоконтактного взаимодействия не только от  $r_i$ , но и от  $\phi_i$  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  $\Delta$  следует использовать в тех же целях, что и  $\delta'$ .

Это приняли во внимание Моралли с соавторами<sup>71</sup>, 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<sup>III</sup>, Ho<sup>III</sup>, Cd<sup>III</sup>. Из сопоставления уширения сигналов, обусловливаемого гадолинием, найдены расстояния от координирующего иона до протонов ацетамидной и гликозидной метильных групп. Эффективность совместного анализа  $\delta'$  и  $\Delta$  в спектрах ПМР пиридина и хинолина показана авторами работы<sup>72</sup>.

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 работе<sup>73</sup> проведено сопоставление следующих двух используемых корреляций: 1) между  $\delta'$  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 работы<sup>73</sup> делает, по-видимому, уместными следующие замечания.

1. Переход от  $\delta'$  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  $\Delta$  и  $\delta'$  определяются, в частности, природой координирующего иона. Поэтому авторами работы<sup>74</sup> проведена сравнительная оценка некоторых комплексов типа  $M(\text{ДРМ})_3$ , когда  $M = \text{Pг}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}^*$ . 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  $M(\text{ДПМ})_3$ /исследуемое вещество; в) относительные сдвиги в комплексах типа  $M\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_4(\text{ClO})_3$ , взятые из работы Бриггса и др.<sup>58</sup>; г) отношение уширения ( $\Delta$ ) к сдвигу ( $\delta$ ) сигнала протонов метильных групп *трет.*-бутанола в присутствии комплексов  $M(\text{ДПМ})_3$ . Сопоставление показало, что для получения спектров ПМР 1-го порядка с сохранением структуры мультиплетов лучше всего использовать  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ . 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 слабое поле, индуцируемые  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ , оказываются более подходящими с экспериментальной точки зрения.  $\text{Pг}(\text{ДПМ})_3$  следует использовать как дополнение к  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ , особенно при отнесении сигналов *трет.*-бутильных групп в спектрах стероидов. Необходимо помнить, что сигнал *трет.*-бутильных групп  $\text{Pг}(\text{ДПМ})_3$ , появляющийся в области 3—5 м. д. ( $\delta$ ), может налагаться на сигналы исследуемых соединений. В работах<sup>74, 78</sup> можно найти условия применения  $M(\text{ДПМ})_3$  (растворимость<sup>\*\*</sup>, влияние  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.). В ряде публикаций детально анализируется стехиометрия в системе растворенное (исследуемое) вещество — сдвигающий реагент. Установлено<sup>80</sup>, что, если концентрация лиганда много больше концентрации сдвигающего реагента, то парамагнитный комплекс имеет состав 1:2, а не 1:1, как считают авторы работы<sup>81</sup>. В<sup>80</sup> рассмотрены также детали использования зависимости наблюдаемых парамагнитных сдвигов от соотношения концентрации лиганда и лантанида. Обстоятельный анализ использования  $M(\text{ДПМ})_3$  как сдвигающих реагентов, а также возможностей метода можно найти в работах<sup>75, 82</sup>.

Проведенные исследования показали, что парамагнитные сдвиги, индуцируемые лантанидами, существенно зависят от структуры дикетона<sup>82–84</sup>. Было установлено, что *трис*[3-*трет.*-бутилгидроксиметилден-(+)-камфорато]европия можно использовать для определения энантиомерной чистоты<sup>85</sup>. Однако его применение оказалось ограниченным<sup>86, 87</sup>. Более эффективным оптически активным сдвигающим реагентом оказался *трис*[3-гептафторпропилгидроксиметилден-(+)-камфорато]европия<sup>88</sup>. Вместе с тем, использование  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$  для подобных целей тоже может быть успешным<sup>87</sup>. В работе<sup>76</sup> проведено сопоставление  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ ;  $\text{Eu}(\text{ФОД})_3$ -*трис*(1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионат)европия и  $\text{Eu}(\text{ФНД})_3$ -*трис*(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 ( $\delta'$ ) и уширения ( $\Delta$ ) резонансных линий определяются формулами (16) и (17). Практическое же использование значений  $\delta'$  и  $\Delta$  основано на выражениях (18)—(24), реализация которых определяется природой парамагнитного комплекса и температурой исследуемого образца. Этот вопрос для комплексов редкоземельных элемен-

\* См. также работы<sup>75–77</sup>.

\*\* Об использовании сероуглерода как растворителя см. работу<sup>79</sup>.

тов в литературе почти не обсуждался. Из опубликованных работ только в нескольких сообщалось о варьировании температуры<sup>57, 71, 77, 88-92</sup>. В этой связи представляет интерес влияние температуры исследуемого образца на величину парамагнитных сдвигов, индуцируемых  $\text{Eu}(\text{ФОД})_3$  в спектрах ПМР лимонидов<sup>88</sup>. Оказалось, что при увеличении температуры значения  $\delta'$  для сигналов некоторых протонов увеличиваются. Этот факт авторы работы<sup>88</sup> 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  $\tau_m$ , поэтому величина  $\delta'$  в спектрах ЯМР должна увеличиваться. В частности, если в спектре молекулы лиганда имеются сигналы с существенно отличающимися значениями  $\omega$ , то возможны случаи, когда для них (16) и (17) будут аппроксимироваться различными выражениями из (18) — (24). Поэтому полученные 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  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$  и  $\text{Yb}(\text{ДПМ})_3$  на спектры ЯМР  $^{14}\text{N}$  пирролидона, *n*-пропиламина, пиридина, *N*-метилмидазола, ацетонитрила, диметилформамида<sup>93</sup>. Бриггс с соавторами показал эффективность расшифровки спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  с помощью *трис* (дипивалоилметан) лантанидов<sup>94</sup>. Авторы работы<sup>95</sup> использовали парамагнитные сдвиги, индуцируемые  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , для структурных исследований. Был также предложен метод отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , основанный на совместном использовании  $\text{M}(\text{ДПМ})_3$  и гетероядерного  $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$  двойного резонанса<sup>96</sup>. Следует отметить работу Сандерса и Вильямса<sup>97</sup> о природе индуцируемых лантанидами сдвигов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ . В частности, ими было установлено, что  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  является эффективным сдвигающим реагентом в полярных растворителях для соединений с функциональной группой  $\text{X}-\text{O}^-$  ( $\text{X}=\text{R}-\text{CO}-$ ,  $\text{R}_3\text{P}-$ ;  $\text{R}_3\text{As}$ ). Интересные результаты получены авторами работ<sup>98, 99</sup>, в которых обсуждается изотопный эффект дейтерия на парамагнитные сдвиги, индуцируемые в спектрах ЯМР комплексами лантанидов. Необходимо также отметить работы Виллкотта с соавторами<sup>100, 101</sup>, в которых обсуждается статистический метод анализа парамагнитных сдвигов, индуцируемых комплексами редкоземельных элементов. Наконец, в работах<sup>102, 103</sup> 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  $(\text{ДПМ})_3 \cdot \text{VIII}^{104}$  и  $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3 \cdot \text{IX}^{105}$  показал, что парамагнитные комплексы лантанидов, применяемые как сдвигающие реагенты, могут иметь симметрию, отличную от аксиальной \*\*. Так, например, в работе<sup>105</sup> 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-пиколин; IX — 3,3-диметилэтан, 1-оксид.

\*\* См. также работу<sup>106</sup>.

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<sup>20, 21, 22</sup>. 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 лиганда<sup>107</sup>. Интересно предложение использовать в качестве сдвигающих реагентов германо-порфириновые системы<sup>108</sup>. Авторы работы<sup>108</sup>, 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. Филиппс, *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. Kluiber, W. D. Horrocks, *Там же*, **87**, 5350 (1965).
5. R. W. Kluiber, W. D. Horrocks, *Там же*, **87**, 5350 (1965).
6. J. H. Nappé, 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. Kluiber, W. D. Horrocks, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1399 (1966).
9. R. W. Kluiber, 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. Fitzderald, R. S. Drago, *Там же*, **90**, 2523 (1968).
13. T. Yonezawa, 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. Schwarzhans, 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. Tori, Y. Yoshimura, M. Kainosho, 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. Лузинн, 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. Счастнев, В. А. Бархаш, Ю. Н. Молин, Там же, **14**, 34 (1973).
31. H. M. McConnell, R. E. Robertson, J. Chem. Phys., **29**, 1361 (1958).
32. B. Bleauy, J. Magn. Resonance, **8**, 91 (1972).
33. B. Bleauy, 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. Бернстейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
35. R. A. Zelinka, 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. H. M. 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. Шварцберг, С. Ф. Василевский, Ю. Молин, I. L. Kotljarevsky, Tetrahedron Letters, **1968**, 617.
41. В. К. Воронов, Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, ХГС, **1971**, 1416.
42. T. J. Swift, R. E. Conik, J. Chem. Phys., **37**, 307 (1962).
43. S. Martiner-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. Домнина, 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. Levis, E. Wenker, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5735 (1970).
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. Willcott, 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. Grump, 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. Willcott, R. E. Lenkinski, R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 94, 1742 (1972).
101. R. S. Davis, M. R. Willcott, Там же, 94, 1744 (1972).
102. F. Lefevre, M. L. Martin, Org. Magn. Resonance, 4, 737 (1972).
103. J. Barciszewski, A. J. Rafalski, Wiadomosci Chem., 26, 377 (1972).
104. W. D. Horrocks, J. P. Sipe, J. R. Lubber, 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. Kenney, Там же, 93, 2060 (1971).
109. S. J. Weissman, Там же, 93, 4928 (1971).

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР,  
Иркутск