

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 543.429.2, 539.143.43, 544, 546, 547

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР 60 ЛЕТ НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ МГУ

Юрий Александрович Устынюк, Юрий Константинович Гришин, Виталий Александрович Рознятовский

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии

Автор, ответственный за переписку: Юрий Константинович Гришин, grishin@nmr.chem.msu.ru

Аннотация. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса после своего открытия в 1946 г. быстро стала самым широко используемым методом решения структурных и динамических задач современной химии. Вряд ли сегодня можно найти в мире университет, в лабораториях которого не работало бы несколько спектрометров ЯМР разных типов. Достижения в этой области за неполные 80 лет ее развития были отмечены четырьмя Нобелевскими премиями по физике и химии. За это время были созданы спектрометры ЯМР высокого разрешения 5-го поколения, представляющие собой сложные измерительно-вычислительные комплексы, использующие самые последние разработки в области электроники, криогенной и вычислительной техники. Ученые СССР и России внесли важный вклад в этот необычайно быстрый прогресс. В этом году исполнилось 60 лет с момента организации на химическом факультете МГУ одной из первых в стране лабораторий ЯМР, ориентированных на решение сложных химических задач. В этой статье рассказано об истории ее создания и о нескольких выполненных в ней научных проектах, целью которых помимо решения конкретных химических задач было также развитие методического арсенала ЯМР.

Ключевые слова: динамический ЯМР, металлотропная таутомерия, гаптотропные перегруппировки, изотопные сдвиги, ^{199}Hg ЯМР, ЯМР на природном содержании дейтерия, прецизионный анализ спектров высокого разрешения

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-3-155-180

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания, № ЦИТИС АААА-А21-121012290046-4.

Для цитирования: Устынюк Ю.А., Гришин Ю.К., Рознятовский В.А. Спектроскопия ЯМР 60 лет на химическом факультете МГУ // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 67. № 3. С. 155–180.

SCIENTIFIC REVIEW

NMR SPECTROSCOPY FOR 60 YEARS AT THE CHEMISTRY
DEPARTMENT OF MOSCOW STATE UNIVERSITY

Yuri A. Ustynyuk, Yuri K. Grishin, Vitaly A. Roznyatovsky

Moscow State University, Department of Chemistry

Corresponding author: Yuri K. Grishin, grishin@nmr.chem.msu.ru.

Abstract. Since its discovery in 1946, nuclear magnetic resonance spectroscopy has rapidly become the most widely used technique for solving structural and dynamic problems in modern chemistry. Today, it's difficult to find a university in the world without several NMR spectrometers of various types operating in its laboratories. Achievements in this field over nearly 80 years of development have been recognized with four Nobel Prizes in Physics and Chemistry. During this time, fifth-generation high-resolution NMR spectrometers have been developed-complex measurement and computing systems utilizing the latest advances in electronics, cryogenics, and computing technology. Scientists from the USSR and Russia have made significant contributions to this exceptionally rapid progress. This year marks the 60th anniversary of the establishment of one of the country's first NMR laboratories, focused on solving complex chemical problems, at the Faculty of Chemistry of Moscow State University. This article describes the history of its creation and a number of research projects implemented within its framework. The goal of these projects, in addition to solving specific chemical problems, was also to develop the NMR methodological arsenal.

Keywords: dynamic NMR, metallotropic tautomerism, haptotropic rearrangements, isotope shifts, ^{199}Hg NMR, NMR on natural deuterium abundance, precision analysis of high-resolution spectra

Financial Support. The work was carried out within the framework of the state task № CITIS AAAA-A21-121012290046-4.

For citation: Ustynyuk Yu.A., Grishin Yu.K., Rosnyatovsky V.A. NMR Spectroscopy for 60 years at the chemistry department of Moscow State University // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 3. S. 155–180.

Академик А.Н. Несмеянов, который заведовал кафедрой органической химии на химическом факультете МГУ с 1944 по 1978 г., был директором созданного им Института элементоорганических соединений (ИНЭОС РАН) и возглавлял все научное сообщество нашей страны как Президент АН СССР с 1951 по 1961 г. Он внимательно следил за развитием спектроскопии ЯМР с момента присуждения Нобелевской премии по физике в 1952 г. Феликсу Блоху и Эдварду Перселлу. Конец 50-х и начало 60-х годов прошлого века были периодом быстрого развития «физической органической химии» – нового направления исследований, в котором для изучения структуры и реакционной способности органических соединений широко применялись методы спектроскопии всех видов, масс-спектрометрия и рентгеноструктур-

ный анализ. Все большее внимание уделялось развитию теоретических представлений о природе химической связи, изучению механизмов химических реакций, динамики сложных молекул и молекулярных систем. Книга Д. Робертса «Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии» [1], которая была опубликована в русском переводе в 1961 г., окончательно укрепила А.Н. Несмеянова во мнении, что этот вид спектроскопии обладает огромным потенциалом в решении структурных и динамических задач органической химии. Для освоения открывающихся новых возможностей А.Н. Несмеянов принял решение создать лабораторию ЯМР на химическом факультете МГУ. Аспиранты кафедры Ю.А. Устынюк и П.Д. Решетов, работавшие под его руководством, в сентябре 1962 г. были

направлены для ознакомления с основами ЯМР на физический факультет МГУ, где лекции по ЯМР читала профессор Н.М. Иевская.

В ректорат МГУ и Минвуз в конце 1961 г. была направлена заявка от химического факультета на закупку спектрометра ЯМР высокого разрешения C-60 японской фирмы «Джеол» (JEOL). В начале 1962 г. она поступила в объединение «Техснабэкспорт» Министерства внешней торговли. Поскольку не хватало средств, выделенных Минвузом СССР для закупки прибора в полной комплектации, сотрудник Техснабэкспорта В.С.К., оформлявший контракт, вычеркнул из него магнит прибора, поскольку, по его мнению, «уж магнит-то у нас точно и свой можно сделать». Это позволило снизить цену контракта почти вдвое, и в конце 1962 г. электроника была доставлена в МГУ. Магнит к прибору с большой скидкой немедленно был закуплен за деньги Института кибернетики Эстонской ССР для профессора Э.Т. Липпмаа. В мае 1963 г. в Минвнешторг была направлена новая заявка от МГУ на спектрометр ЯМР, но она не была поддержана, «поскольку такой прибор уже был закуплен для МГУ годом раньше». В ноябре 1963 г. тот же сотрудник «Техснабэкспорта» В.С.К. оформлял закупку спектрометра ЯМР JNM-4H-100 фирмы «Джеол» для одного из номерных институтов, находившихся в списке организаций, на которые было наложено эмбарго на поставку электронного оборудования из стран Запада. Используя как основу текст контракта на закупку спектрометра C-60, В.С.К. и в этом новом контракте обозначил химический факультет МГУ как покупателя с намерением изменить место поставки прибора после того, как он пересечет границу нашей страны. В начале 1964 г. В.С.К. был премирован за отличную работу и с повышением переведен в другой отдел Минвнешторга, а семь больших ящиков с первым в стране спектрометром ЯМР с рабочей частотой 100 МГц были доставлены в конце лета 1964 г. на склад химического факультета МГУ.

По решению А.Н. Несмеянова, который сразу «уладил вопрос с покупателем», прибор был «принят на баланс» на химическом факультете МГУ, где в начале 1965 г. была организована лаборатория ЯМР, получившая межкафедральный статус, а ее заведующим был назначен канд. хим. наук Ю.А. Устынюк. Задачи нового структурного подразделения были сформулированы в Положении о лаборатории ЯМР, утвержденном Ученым Советом МГУ. Они включали проведение научных исследований в области спектроскопии ЯМР

высокого разрешения, разработку новых методов регистрации и анализа спектров, участие в образовательном процессе на химическом факультете МГУ в форме чтения лекций, проведения семинаров и практикумов для студентов и аспирантов, подготовку специалистов высокой квалификации из числа аспирантов и сотрудников, а также оказание помощи сотрудникам всех подразделений МГУ путем проведения совместных исследований и выполнения для них спектральных измерений. Последняя задача специально отмечалась как очень важная.

Лучшим специалистом в области экспериментального ЯМР на физическом факультете МГУ в это время был канд. физ.-матем. наук Ю.С. Константинов, с которым Ю.А. Устынюк был знаком с 1962 г. Ю.С. Константинов сам создал несколько приборов для наблюдения ЯМР, в том числе спектрометр ЯМР с рабочей частотой 30 МГц на ядрах ^1H и ^{19}F . Перейти на работу в новую лабораторию на химический факультет он отказался, но принял предложение о сотрудничестве и рекомендовал пригласить в штат своего ученика Ю.К. Гришина, выпускника 1964 г.

Установку и наладку спектрометра Ю.С. Константинов и Ю.К. Гришин проводили вместе с инженером фирмы г-ном К. Такахаси. На приборе в течение месяца круглые сутки работали сотрудники и аспиранты кафедры органической химии, прошедшие специальное обучение. Состояние аппаратуры, параметры и возникавшие проблемы детально фиксировались в специальном журнале. Ю.С. Константинов, детально изучив всю техническую документацию и блоки прибора, обнаружил в нем несколько серьезных конструктивных недостатков и большое число неоптимальных схемных решений. В связи с этим после истечения времени, отпущенного на наладку спектрометра, фирме «Джеол» было отказано в подписании акта о приемке прибора до устранения всех отмеченных недостатков. Отчет о результатах испытаний был отправлен в Японию главному конструктору спектрометра г-ну Конака.

В мае 1965 г. г-н Конака со вторым инженером-помощником привезли 5 новых блоков электроники прибора на замену тех, которые работали плохо. По просьбе г-на Конака Ю.С. Константинов провел с ним две продолжительные беседы, детально разъясняя ему, в чем состоят допущенные в конструкции и изготовлении электроники ошибки. Все замечания японский специалист тщательно протоколировал. Переналадка спектрометра заняла еще 2 недели.

В июне 1965 г. на химическом факультете МГУ совместно с представителями фирмы был проведен двухдневный семинар для специалистов с демонстрацией возможностей прибора. В нем приняли участие представители всех организаций Москвы, в которых проводились работы по магнитному резонансу, а также химики-исследователи ряда химических институтов (более 50 человек). Были представлены доклады специалистов фирмы «Джеол» о новых разработках фирмы, Ю.С. Константинов поделился своими впечатлениями о конструкции и работе прибора, были также продемонстрированы спектры органических соединений, записанных на нем. Во второй день проводилась запись спектров ЯМР соединений, предоставленных участниками семинара.

Сотрудники разных научных институтов страны (Э.И. Федин, В.Ф. Быстров, Э.Т. Липпмаа, Б.А. Ершов, Л.Л. Декабрун, А.Н. Любимов, И.Я. Слоним, П.В. Петровский, Н.Н. Шапетько, Н.М. Сергеев, А.В. Кессених, Ю.Н. Шейнкер, Г.А. Калабин, Ю.Ю. Самитов, В.А. Пестунович, К.В. Владимирский и многие другие) получили возможность в течение месяца во время отдельных посещений более детально изучить спектрометр и принять участие в измерениях и тестах.

В начале 1966 г. по инициативе фирмы «Джеол» между МГУ и фирмой было заключено соглашение о сотрудничестве, в рамках которого фирма предоставляла МГУ на период 1–3 года бесплатно свои новейшие спектрометры ЯМР для пробной эксплуатации, демонстрации специалистам и обучения студентов. Специалисты МГУ, со своей стороны, должны были проводить их испытания и представлять фирме отчеты с рекомендациями по совершенствованию этих приборов. В течение следующих 7 лет в лаборатории прошли тесты несколько приборов этой фирмы с рабочими частотами 60 и 100 МГц. При покупке прибора, находящегося на этой экспозиции, покупателю предоставлялась значительная скидка, а его сотрудники проходили в лаборатории ЯМР МГУ обучение и получали консультации. В дальнейшем другие фирмы, ведущие производители спектрометров ЯМР «Вариан» (1974–1991) и «Брукер» (2006–2012), также участвовали в сотрудничестве с лабораторией ЯМР МГУ.

С февраля 1966 г. лаборатория ЯМР начала проводить регулярные измерения спектров ЯМР для сотрудников кафедры органической химии. Из числа сотрудников лаборатории ЯМР (привле-

кались и аспиранты) выделялся куратор для каждой лаборатории, который проводил измерения спектров и помогал в их интерпретации.

В феврале 1966 г. Ю.А. Устынюк начал чтение курса лекций по спектроскопии ЯМР (36 ч) для студентов 4-го курса, который был включен в учебный план кафедры органической химии. Он сопровождался семинарскими занятиями и завершался сдачей экзамена. В 1979 г. этот курс был передан канд. хим. наук Н.М. Сергееву, который читал его до 1988 г.

Важным событием для лаборатории стал приход в 1968 г. канд. хим. наук Николая Михайловича Сергеева (25.05.1938–10.12.2020), одного из пионеров исследований в области ЯМР в нашей стране. Выпускник Московского физико-технического института (1961 г.) с блестящим образованием и глубокой интуицией, он счастливо сочетал в себе высокую требовательность и принципиальность с отзывчивостью, дружелюбием и мягким чувством юмора. Он выступил с инициативой организации Ассоциации ЯМР и как первый избранный ее Президент несколько лет возглавлял сообщество специалистов страны в этой области. Он был организатором многих конференций и научных семинаров, в том числе летних школ по ЯМР на природе (NMR Green forest school), на которые в течение более 10 лет съезжались ученые, студенты и аспиранты из многих городов. Вместе с Ю.А. Устынюком он организовал перевод на русский язык двухтомной монографии Дж. Эмсли, Дж. Фини и Л. Сатклифа «Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения» [2], которая была напечатана в 1968–1969 гг. и стала настольной книгой для специалистов на несколько последующих лет. Он написал один из первых отечественных учебников по ЯМР, который был опубликован в 1981 г. [3]. Вместе с Ю.А. Устынюком он перевел на русский язык лучший в то время учебник Х. Гюнтера [4]. В ходе работы над переводом совместно с автором в исходном тексте были исправлены ошибки и неточности, что положило начало длительному сотрудничеству с этим выдающимся немецким ученым. Ю.А. Устынюк отредактировал и опубликовал текст первой части курса своих лекций по ЯМР [5]. В период с 1970 по 2024 г. сотрудники и аспиранты лаборатории ЯМР принимали активное участие в 50 крупных научных проектах химического факультета МГУ, причем 11 проектов были ими инициированы и 6 из них выполнялись в сотрудничестве с ведущими лабораториям стран Европы и США. Основным

направлением собственных исследований сотрудников и аспирантов лаборатории стало использование динамического ЯМР (ДЯМР) для изучения структуры и динамики органических соединений, включая конформационный анализ, таутомерные равновесия и молекулярные перегруппировки.

Вид спектра ЯМР системы, содержащей изомеры, претерпевающие быстрые обратимые взаимопревращения (явление таутомерии), существенно зависит от скорости этого динамического процесса. Если процесс медленный, спектр представляет собой простую суперпозицию спектров индивидуальных таутомеров (приближение медленного обмена). Их соотношение в равновесной смеси легко определить простым интегрированием сигналов спектра. При ускорении динамического процесса за счет повышения температуры сигналы спектра, принадлежащие индивидуальным таутомерам, сначала претерпевают уширение, затем смещаются в направлении друг к другу и, наконец, сливаются в общий сигнал (коллапс, приближение быстрого обмена), который при дальнейшем росте скорости перегруппировки постепенно сужается. Анализ положения и формы сигналов спектров, записанных при разных значениях температуры, позволяет определить термодинамические и кинетические параметры перегруппировки, а также механизм ее протекания. Если структуры таутомеров идентичны (вырожденный обмен), спектроскопия ДЯМР является единственным методом, позволяющим такой процесс обнаружить и исследовать. Спектроскопия ЯМР в научных проектах лаборатории ЯМР МГУ всегда использовалась и используется в сочетании с методами спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурным анализом, а также с квантово-химическими расчетами. Такое сочетание позволяет получить наиболее полную и достоверную информацию о явлении.

В 60-е и 70-е годы прошлого века изучение явлений таутомерии было одним из самых актуальных направлений в физической органической химии. В этой области активно и успешно работали А.Н. Несмеянов и сотрудники его лабораторий в МГУ и ИНЭОС. Несколько крупных научных проектов по исследованию новых типов таутомерных равновесий было инициировано сотрудниками лаборатории ЯМР МГУ. Полученные в некоторых из них основные результаты описаны ниже.

1. Углерод-углеродная металлотропная таутомерия η^1 -циклопентадиенильных производных металлов

В 1956 г. лауреат Нобелевской премии Д. Уилкинсон получил серию новых металлоорганических производных циклопентадиена, в которых присутствовали как η^5 - C_5H_5 -лиганды, связанные с металлами многоцентровыми делокализованными π -связями, так и η^1 - C_5H_5 -лиганды, связанные с металлами σ -связями металл – углерод. При изучении спектров ЯМР соединений (η^1 - C_5H_5)₂Hg и (η^5 - C_5H_5)Fe(CO)₂(η^1 - C_5H_5) он обнаружил, что η^1 - C_5H_5 -лиганды в спектрах вместо ожидаемых сложных мультиплетов (спектры AA'BB'X) дают синглеты [6, 7]. Для объяснения этой аномалии он выдвинул смелую гипотезу о протекании в этих соединениях быстрой вырожденной перегруппировки (металлотропная таутомерия), в ходе которой атомы металла (Hg и Fe) вместе со связанными с ними группами очень быстро перемещаются от одного атома углерода в η^1 - C_5H_5 -лигандах к другому (рис. 1, а). Эта гипотеза была встречена большинством химиков-металлооргаников с недоверием. После того, как приставки для измерения спектров при разных температурах стали стандартными блоками в спектрометрах ЯМР, проверку этой гипотезы начали несколько научных групп в разных странах. В лаборатории ЯМР МГУ в этих целях был выполнен большой научный проект (более 50 публикаций, см. [8–19] и цитированные там статьи), поддержанный А.Н. Несмеяновым. В качестве объектов исследования в нем были выбраны и синтезированы большие серии η^1 -циклопентадиенильных производных $C_5H_5MR_3$ (M = Si, Ge, Sn) с различными R (1), а также неизвестные ранее полиметаллированные циклопентадиены $C_5H_n[M(CH_3)_3]_{6-n}$ (M = Si, Ge, Sn; n = 3, 5) (2, 3; рис. 1, б, в). Разными методами были детально исследованы структура и свойства этих соединений, а температурные зависимости их спектров ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР были измерены в широком температурном интервале от –150 до +160 °С.

Детальное изучение показало, что спектры ЯМР всех этих соединений проявляют отчетливо выраженные характерные температурные зависимости, свидетельствующие о протекании в них металлотропных перегруппировок. В качестве примера на рис. 2 показан ¹H ЯМР-спектр триметилстаннилциклопентадиена η^1 - C_5H_5 Sn(CH₃)₃

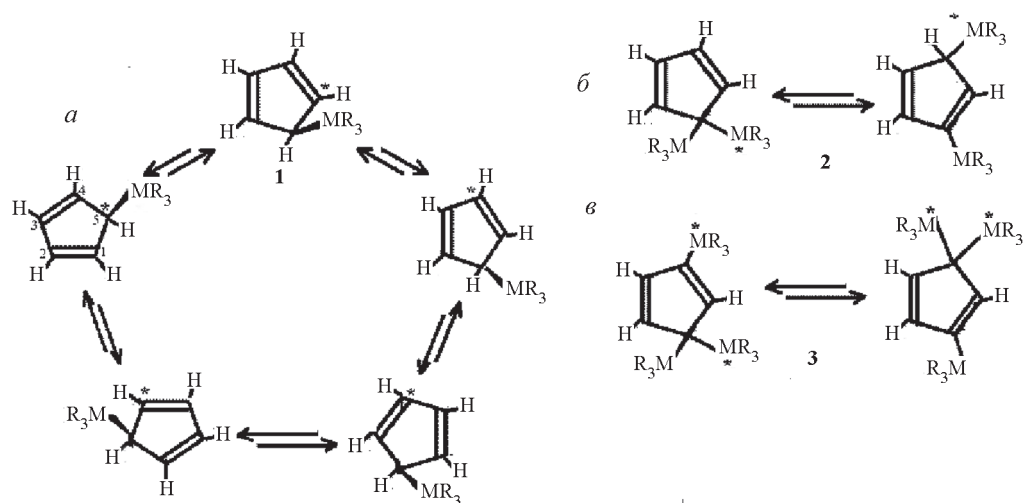


Рис. 1. Вырожденная металлтропная перегруппировка в η^1 -циклопентадиенильных производных $C_5H_5MR_3$ ($M = Si, Ge, Sn$) (а, 1) и невырожденные перегруппировки в полиметаллированных циклопентадиенах (б, 2 и в, 3)

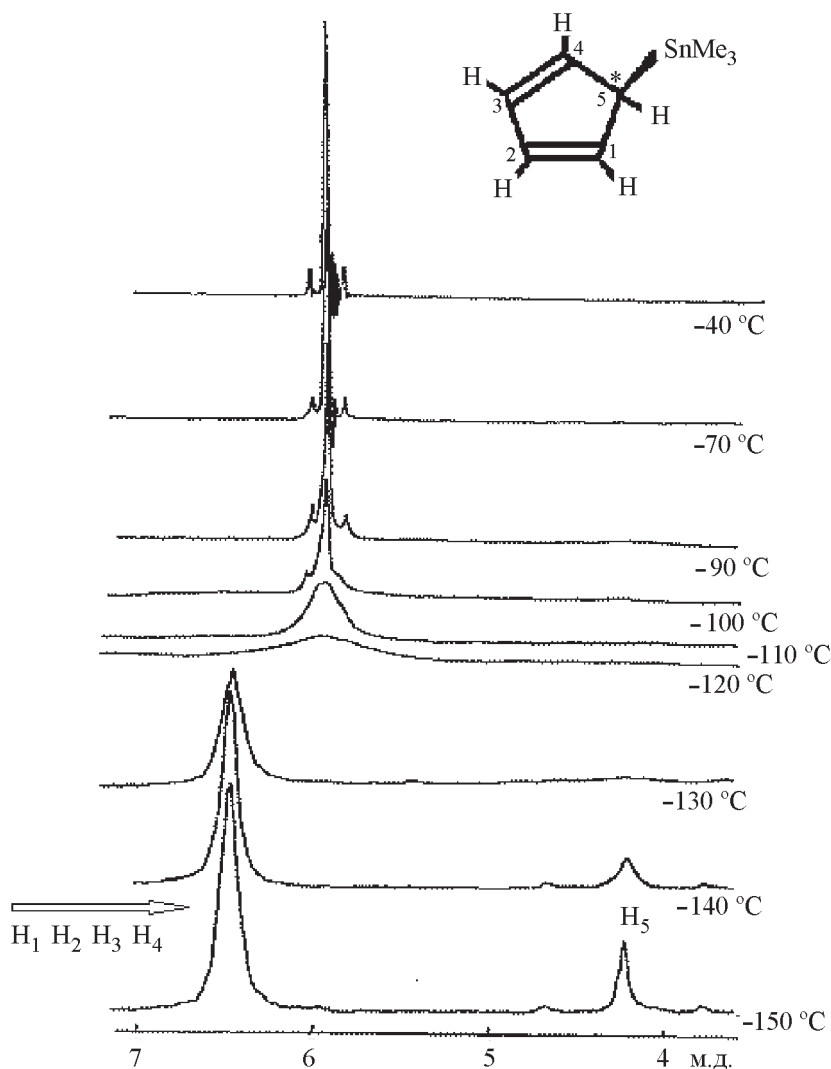


Рис. 2. Спектры 1H ЯМР η^1 - $C_5H_5Sn(CH_3)_3$ при разных значениях температуры (показана область сигналов C_5H_5 -кольца)

(сигналы протонов C_5H_5 -кольца при разных значениях температуры).

Миграция группы $Sn(CH_3)_3$ по кольцу протекает столь быстро, что для достижения предела медленного обмена понадобилось охлаждение раствора соединения во фреоне до $-150\text{ }^\circ\text{C}$. Но даже при этой температуре сигналы в спектре остаются уширенными, и спиновая мультиплетность в них не проявляется. Миграция группы $Si(CH_3)_3$ в кремниевом аналоге $\eta^1-C_5H_5Si(CH_3)_3$ идет значительно медленнее, и хорошо разрешенный спектр АА'ВВ'Х удается получить уже при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3). Полное усреднение сигналов в пределе быстрого обмена достигается для этого соединения лишь при нагревании образца до $160\text{ }^\circ\text{C}$.

Было также установлено, что параллельно с вырожденной металлотропной перегруппировкой в соединениях $C_5H_5SiR_3$ как конкурирующий более медленный не вырожденный процесс протекает 1,5-сигматропная миграция атома водорода, приводящая к появлению изомеров, в которых группа SiR_3 расположена при двойной связи (рис. 4).

Полный анализ формы линии спектров 1H ДЯМР соединений $C_5H_5MR_3$ позволил доказать, что в них эти перегруппировки протекают внутримолекулярно по механизму 1,2-сдвига групп MR_3 в кольцо (1,5-сигматропная перегруппировка), и определить свободные энергии активации $\Delta G^\ddagger_{298}$ (табл. 1) этих процессов, которые падают с ростом атомного номера металла. Кинетические параметры перегруппировок в цикlopentadiе-нильных производных этих и других металлов, а также атома водорода и алкильных групп, полученных в разных научных коллективах, представлены в обзорах [14, 15]).

Механизм перегруппировки был исследован квантово-химическими расчетами на уровне MINDO-2 [16]. В ходе дальнейших исследований было показано, что 1,5-сигматропные перегруппировки являются общим явлением в металлоорганической химии и наблюдаются также в производных индена [17-19], дигидропенталена [21] и в других более сложных соединениях [22, 23]. При изучении многоспиновых систем с многопозиционным обменом в качестве эффективного

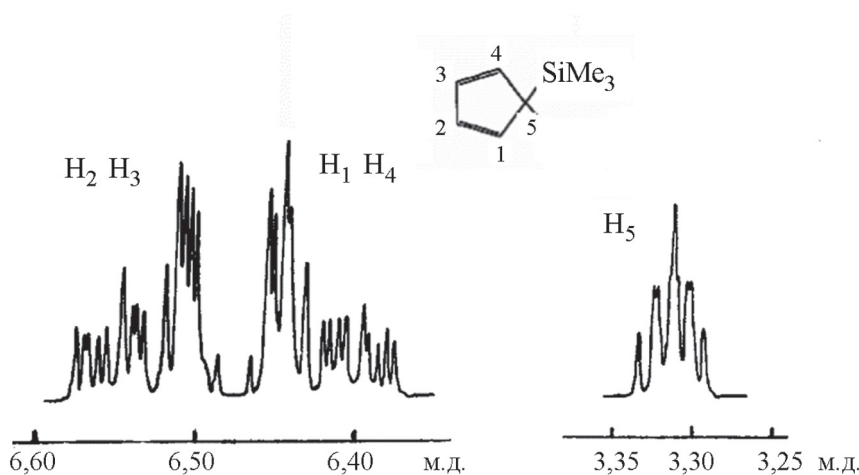


Рис. 3. Фрагменты АА'ВВ'Х-спектра кольцевых протонов $C_5H_5Si(CH_3)_3$ при $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

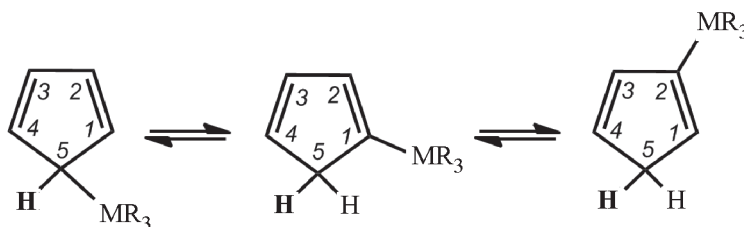


Рис. 4. 1,5-Сигматропная миграция атома водорода в соединениях $C_5H_5MR_3$

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры металлоторпных перегруппировок в $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{MR}_n$

MR_n	$\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал/моль
SiMe_3	$15,2 \pm 0,3$
GeMe_3	$13,4 \pm 0,9$
GeCl_3	$16,1 \pm 0,3$
SnMe_3	$7,1 \pm 0,7$
PbMe_3	$\sim 5,4$
AsMe_2^*	$15,0 \pm 0,3$
SbMe_2^*	$8,5 \pm 1$
H^{**}	$25,2 \pm 0,5$
CH_3^{**}	$41,8$

* Данные П. Ютци [14]; ** данные В.А. Миронова [20],

был предложен метод полного анализа формы линии двумерных спектров ACCORDION [22, 23].

2. Гаптотропные перегруппировки в комплексах переходных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами

Строение и свойства комплексов карбониллов переходных металлов с полициклическими углеводородами, составляющих один из важнейших классов металлоорганических π -комплексов, активно изучались в 60-е и 70-е годы прошлого столетия в научных коллективах разных стран. Особенности спектров ^1H и ^{13}C ЯМР нескольких соединений этого класса, обнаруженные в лаборатории ЯМР МГУ, легли в основу второго крупного цикла исследований, непосредственно связанных с проблемами таутомерии.

При изучении методом ЯМР депротонирования η^6 -инденил- и η^6 -флуоренилметаллкарбонильных производных Cr, Mo и W действием сильных оснований было установлено [24–26], что в первоначально образующихся в растворе η^6 -анионах группа $\text{M}(\text{CO})_3$ внутримолекулярно перемещается в пятичленный цикл. Так, при обработке η^6 -флуоренхромтрикарбонила (1) $t\text{-BuOK}$ первоначально возникающий η^6 -анион (2) при комнатной температуре в течение нескольких минут превращается в η^5 -анион (3) (рис. 5).

Протонирование η^5 -анионов с группами $\text{Cr}(\text{CO})_3$ и $\text{Mo}(\text{CO})_3$ приводит к обратному сдвигу металла, а соответствующий инденильный воль-

фрамовый анион $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7(\text{CO})_3\text{W}^-$ при этом образует стабильный гидрид $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7(\text{CO})_3\text{WH}$. При взаимодействии с цианидом ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2$ все η^5 -анионы дают симметричные η^5 -ртутные производные со связями M-Hg . При алкилировании йодистым метилом анионы $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7(\text{CO})_3\text{Cr}^-$ и $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9(\text{CO})_3\text{Cr}^-$ образуют соответствующие η^5 -метильные производные со связями M-CH_3 , а инденильное производное $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7(\text{CO})_3\text{CrCH}_3$ при нагревании претерпевает термическую перегруппировку в η^6 -производное за счет миграции CH_3 -группы к атому C_1 в эндо-положение пятичленного цикла и перемещения фрагмента $\text{Cr}(\text{CO})_3$ в шестичленный цикл. Так был открыт новый тип металлоторпной таутомерии и новый тип перегруппировок металлкарбонильных π -комплексов, которые лауреат Нобелевской премии Роальд Хоффман назвал гаптотропными перегруппировками.

К изучению этого интересного явления сразу подключились несколько научных групп в Европе и США. Совместный проект лаборатории ЯМР МГУ с группами университетов Кельна (проф. Э. Фогель), Марбурга (проф. К. Эльшенбройх) и Цюриха (Х.Ю. Хансен) был поддержан грантом европейской программы ИНТАС. В ходе подробных дальнейших исследований было установлено, что гаптотропные перегруппировки такого типа являются общим свойством комплексов переходных металлов VI–VIII групп с ароматическими и гетероароматическими полициклами разных типов (нафталин и замещенные нафталины [27, 28], инденил- и флуоренил-анионы [24–26, 29, 30-

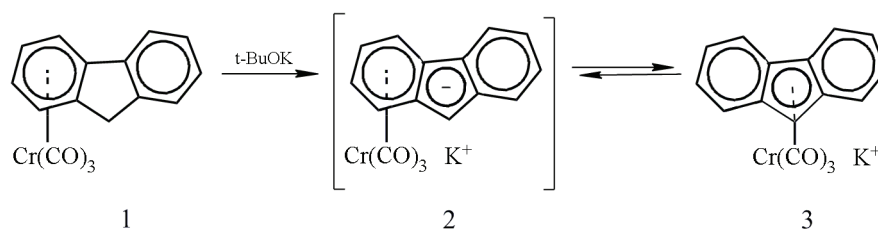


Рис. 5. η^6, η^5 -Гаптотропная перегруппировка флуоренилметаллкарбонильных производных хрома

32], индол и карбазол [33], флуораден [34], дибензопентален [35], 1,6-метано[10]аннулен [36], фенален [37], гептален [38]), в том числе с графеном [39–41]. При изучении металлотропных равновесий методами ЯМР были установлены их термодинамические параметры, а структуры изомерных комплексов были определены методом РСА [29, 36, 38]. Механизмы перегруппировок, включая структуры и энергии переходных состояний, были исследованы методом функционала плотности [27, 28, 32, 40–42]. Созданный Д.Н. Лайковым в ходе выполнения этого проекта комплекс квантово-химических программ ПРИРОДА [43] в настоящее время широко используется научными коллективами разных стран (более 1200 цитирований на июнь 2025 г.). Подробные сведения о гаптотропных перегруппировках в карбо- и гетероциклических лигандах других типов представлены в обзоре [44].

3. Ядерный магнитный резонанс ^{199}Hg

Ртутноорганические соединения в течение многих лет являются классическими объектами в исследованиях, направленных на решение фундаментальных вопросов теории химической связи элемент–углерод при изучении механизмов и стереохимии химических реакций. Развитие химии этих соединений неразрывно связано с именами выдающихся химиков А.Н. Несмеянова, К. Ингольда, К.А. Кочешкова, Э. Хьюза, О.А. Реутова, И.П. Белецкой и других. Особое внимание к этим соединениям обусловлено возрастающей опасностью отравления ими биосферы при попадании в окружающую среду.

Из семи стабильных изотопов ртути магнитный момент имеют ^{199}Hg ($I = 1/2$) и ^{201}Hg ($I = 3/2$). Для наблюдения ЯМР удобен изотоп ^{199}Hg со спином $1/2$, природное содержание которого достаточно высоко ($N = 16,86\%$). Характеристическая чувствительность ^{199}Hg -ЯМР на 3 порядка ниже, чем чувствительность ^1H ЯМР, но в 5 раз выше, чем у ^{13}C ЯМР. Хотя первые наблюдения ^{199}Hg

ЯМР методом адиабатически быстрого прохождения были сделаны уже в 1959 г., использовать широкие возможности этого метода в химических исследованиях ученые смогли лишь с развитием импульсных методов регистрации спектров ЯМР с Фурье-преобразованием в конце 70-х годов прошлого века. Один из первых крупных научных проектов в этом направлении был осуществлен Ю.К. Гришиным и Ю.А. Устынюком в лаборатории ЯМР МГУ (см. обзоры [45, 46]).

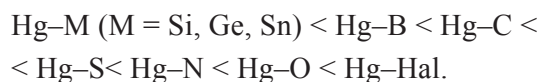
Молекулы соединений R_2Hg , RHgX и HgX_2 имеют линейное строение. Для них благоприятным фактором при регистрации спектров ^{199}Hg ЯМР являются относительно короткое время релаксации T_1 , которое определяется преимущественно анизотропией химического сдвига и спин-вращательным взаимодействием. Значительное уширение линий спектров наблюдается лишь тогда, когда ядро ^{199}Hg связано с квадрупольными ядрами [47], в экспериментах при пониженных температурах, когда падает вклад в релаксацию, обусловленный анизотропией химического сдвига, или при протекании в растворах межмолекулярных обменных процессов [48].

Константы спин-спинового взаимодействия $J_{^{199}\text{Hg-X}}$ ($X = ^1\text{H}$, $X = ^{13}\text{C}$, $X = ^{19}\text{F}$), которые легко определяются из спектров ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , широко использовались для решения химических задач, начиная с 60-х годов прошлого столетия. Константы $J_{^{199}\text{Hg-X}}$ с другими магнитными ядрами (и в особенности дальние $J_{^{199}\text{Hg-X}}$) до выполнения этого проекта были мало изучены, поскольку ртуть образует ковалентные связи с относительно узким кругом элементов, а обнаружение дальних констант и определение их знаков по спектрам многоспиновых систем вызывает значительные трудности [49]. Отработанные в лаборатории ЯМР МГУ оптимальные методики регистрации спектров $^{199}\text{Hg}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР [45–51] и расширение круга соединений, содержащих ковалентные связи Hg-E ($E = ^{11}\text{B}$, ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) дали возможность получить более представительный

набор значений КССВ $^1J(^{199}\text{Hg}-\text{E})$ и показать, что константы $^1J(^{199}\text{Hg}-\text{E})$ определяются в основном контактным взаимодействием магнитных ядер. Заметный вклад диполь-дипольного и спин-орбитального взаимодействий был отмечен только для $^1J(^{199}\text{Hg}-^{119}\text{Sn})$.

Измерения химических сдвигов ^{199}Hg в спектрах, которые были проведены для большого числа (более двухсот) соединений, ранее не исследованных методом ^{199}Hg ЯМР в сочетании с литературными данными для неорганических, комплексных и органических производных ртути разных классов показали, что шкала химических сдвигов δHg превышает 5000 м.д. (рис. 6).

Значения δHg в их спектрах определяются не только природой и строением групп R и X, связанных с атомом ртути, но также пространственными эффектами, внутримолекулярными координационными взаимодействиями, эффектами растворителя и температурой [48–63]. Влияние основных структурных факторов на δHg противоположно тому, которое наблюдается для химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C . Так, увеличение электроотрицательности групп R и X в соединениях R_2Hg , R_2HgX и HgX_2 приводит к росту экранирования ядра ^{199}Hg (сдвиг сигнала в сильное поле). Это связано с тем, что доминирующую роль в изменениях δHg играют изменения в заселенности гибридной 6sp -орбитали, участвующей в образовании σ -связей $\text{R}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{X}$. Рост электроотрицательности групп R и X снижает ее заселенность. При этом парамагнитный вклад в экранирование уменьшается, и экранирование растет. Разность в константах экранирования атома Hg и иона Hg^{2+} , имеющих сферическую структуру, составляет всего 20 м.д. Экранирование ртути в соединениях R_2Hg , R_2HgX и HgX_2 растет в ряду:



Детальное рассмотрение этих и других структурных эффектов приведено в [45]. Замещение в более удаленных от атома ртути положениях также оказывает сильное влияние на δHg . Например, для диалкилпроизводных $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{Hg}$ диапазон изменения химических сдвигов составляет 900 м.д., а для силильных производных $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ они изменяются от 818 м.д. ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) до -573 м.д. ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$), т.е. почти на 1400 м.д.! Влияние изотопного замещения на δHg в соединениях R_2Hg и HgX_2 , как показано в [62–64], также аномально – более тяжелые изотопы дают сигналы в более слабом поле (рис. 7).

Соли ртути HgX_2 являются достаточно сильными кислотами Льюиса и способны образовывать с донорными молекулами D весьма прочные комплексные соединения – $\text{HgX}_2(\text{D})$ и $\text{HgX}_2(\text{D})_2$. Органические производные R_2Hg в этом отношении уступают солям HgX_2 , но они также способны к дополнительной координации, которая легко обнаруживается в спектрах ^{199}Hg ЯМР. Направления изменений δHg под влиянием координации для солей HgX_2 и ковалентных соединений R_2Hg противоположны. Для HgX_2 , в которых начальная заселенность 6p -АО мала, координация донора увеличивает их заселенность, и наблюдаются сильные сдвиги в слабое поле. Для R_2Hg , напротив, координация приводит к росту ионности связей $\text{R}^{\delta-} \dots \text{Hg}^{2\delta+} \dots \text{R}^{\delta-}$. В результате такой поляризации заселенность 6p -АО уменьшается, что приводит к росту экранирования. Для R_2Hg , содержащих сильно электроноакцепторные радикалы R, например $\text{R} = \text{CF}_3$, эти два эффекта противоположного знака почти компенсируют

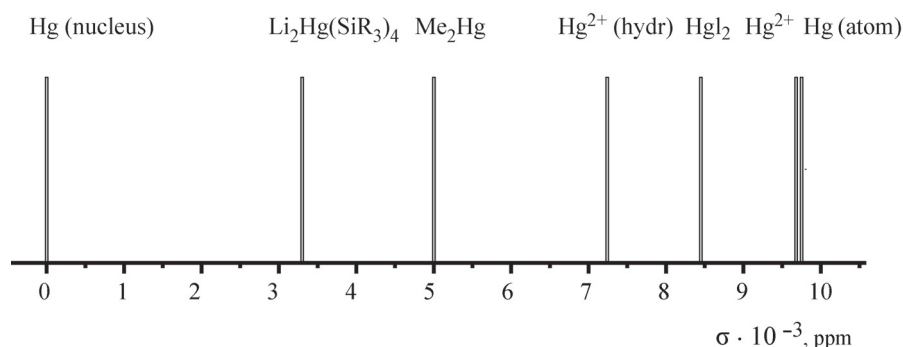


Рис. 6. Абсолютная шкала экранирования ядер ^{199}Hg

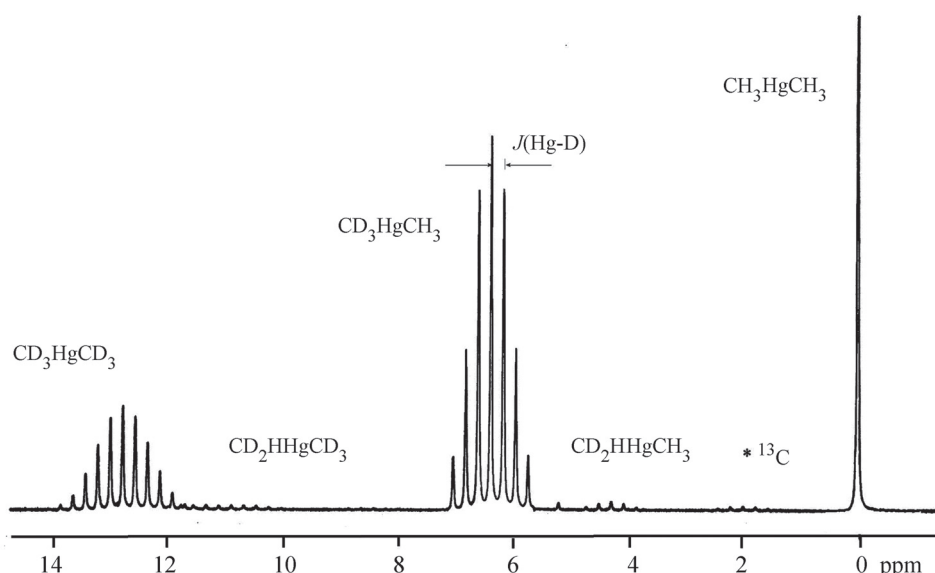


Рис. 7. Спектр ^{199}Hg ЯМР изотопомеров диметилртути

друг друга. Поэтому для $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ изменения δHg при координации доноров не превышают 30 м.д. в слабое поле, в то время как для $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ при ее растворении в донорных растворителях они превышают 100 м.д. в сильное поле. Сдвиг сигнала $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ при переходе из жидкости в газовую фазу составляет всего $-2,4$ м.д. [56], что позволяет при дальнейшем рассмотрении пренебречь вкладом в экранирование дисперсионных взаимодействий, относя все изменения δHg за счет координации.

Интересные результаты дали измерения δHg в растворах $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ во фторированных бензолах $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{F}_n$ ($n = 0-6$) [56]. Геометрия этих молекул практически одинакова, в то время как их потенциалы ионизации (ПИ) растут с увеличением числа атомов фтора в бензольном кольце. Оказалось, что δHg изменяются симбатно с ПИ и при этом наблюдается хорошая линейная корреляция двух величин. Таким образом, метод ^{199}Hg ЯМР указывает на способность $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ выступать в качестве слабой кислоты Льюиса, образующей с растворителями комплексы с переносом заряда. Анализ температурных зависимостей δHg при разных соотношениях бензол (донор) / $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (акцептор) в инертном растворителе (циклогексане) позволил определить значения термодинамических параметров $\Delta H = -5,85 \pm 0,13$ кДж/моль, $\Delta S = -34,6$ кДж/моль·К.

Эти результаты, а также данные других работ демонстрируют исключительно высо-

кую чувствительность δHg к внутримолекулярной и межмолекулярной координации [53, 55, 56–59]. Значения химических сдвигов ^{199}Hg диметилртути в растворах большой серии органических растворителей, измеренные в лаборатории ЯМР МГУ и взятые из работ других авторов, вместе с параметрами из ранее предложенных шкал, описывающих свойства растворителей (полярность, поляризуемость, основность, электроотрицательность), были использованы для создания новой шкалы с помощью статистических методов факторного анализа. В результате была построена новая мультипараметровая шкала, характеризующая свойства растворителей с более высокой дискриминирующей способностью [65, 66].

Спектры ^1H , ^{13}C и ^{199}Hg ЯМР $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, а также $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$ были измерены в нескольких нематических жидких кристаллах [67–69], что позволило определить структуры этих молекул в растворах, а также рассчитать тензоры их экранирования.

В ходе выполнения этого проекта было решено несколько сложных задач, связанных с определением механизма и стереохимии присоединения солей ртути к алкинам и алкенам.

4. Изотопный ЯМР-портрет молекулы воды

Нет более важной молекулы в химии, физике и биологии, чем молекула воды, определяющая все

наше существование. Нет вещества, на изучение структуры и свойств которого потрачено больше времени и средств, чем на изучение воды. Но, несмотря на это, нет многокомпонентной динамической системы, которая до сих пор таит в себе такое большое число загадок. Сложность воды как объекта исследований определяется тем, что она представляет собой смесь изотопомеров, содержащую ядра ^1H , ^2H , ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O в разных соотношениях, а также смесь двух спиновых изомеров (*орто*-вода и *пара*-вода), различающихся взаимной ориентацией спинов двух атомов водорода. Все эти изомеры связаны водородными связями в n -мерные кластеры, находящиеся в быстром межмолекулярном протонном обмене, протекающем по туннельному механизму. Ядерный магнитный резонанс, как единственный метод изучения вырожденных динамических процессов с характеристическими временами 10^{-1} – 10^{-4} с, стал ведущим методом в исследованиях воды в самом начале своего развития.

Профессор Н.М. Сергеев (лаборатория ЯМР в МГУ) и Профессор У.Т. Райнс (W.T. Raynes, Шеффилдский университет) при совместном обсуждении в 1996 г. пришли к выводу о том, что важным шагом в исследованиях воды методом ЯМР является получение по возможности полной информации о спектрах ЯМР всех изотопомеров

молекулы воды в отсутствие протонного обмена. Эта идея была положена в основу их совместного научного проекта в лабораториях МГУ и университета Шеффилда. Главным препятствием на пути ее реализации было то, что вода как изолированная молекула в то время была зарегистрирована методом ЯМР лишь в парах при очень низких давлениях. Его удалось преодолеть, используя для измерений растворы воды, высокообогащенной изотопами ^{17}O , ^{18}O и/или ^2H , в нитрометане- d_3 и диоксане- d_8 в очень низкой концентрации [70–73]. В качестве примеров на рис. 8, 9 представлены спектры смеси изотопомеров воды, полученные в этих условиях. В результате был получен полный «изотопный ЯМР-портрет» молекулы воды в отсутствие протонного обмена и с высокой точностью определены значения всех химических сдвигов, констант спин-спинового взаимодействия и изотопных сдвигов. Полученные значения использовались разными авторами как реперные во всех последующих работах. В работе [74] методом ЯМР был изучен $^1\text{H}/^2\text{H}$ -обмен в газовой фазе при очень низких давлениях.

Проблема исследования свойств и разделения спиновых изомеров воды (*орто*- и *пара*-вода) последние 30 лет остается одной из самых интригующих в современной химии, физике и биологии.

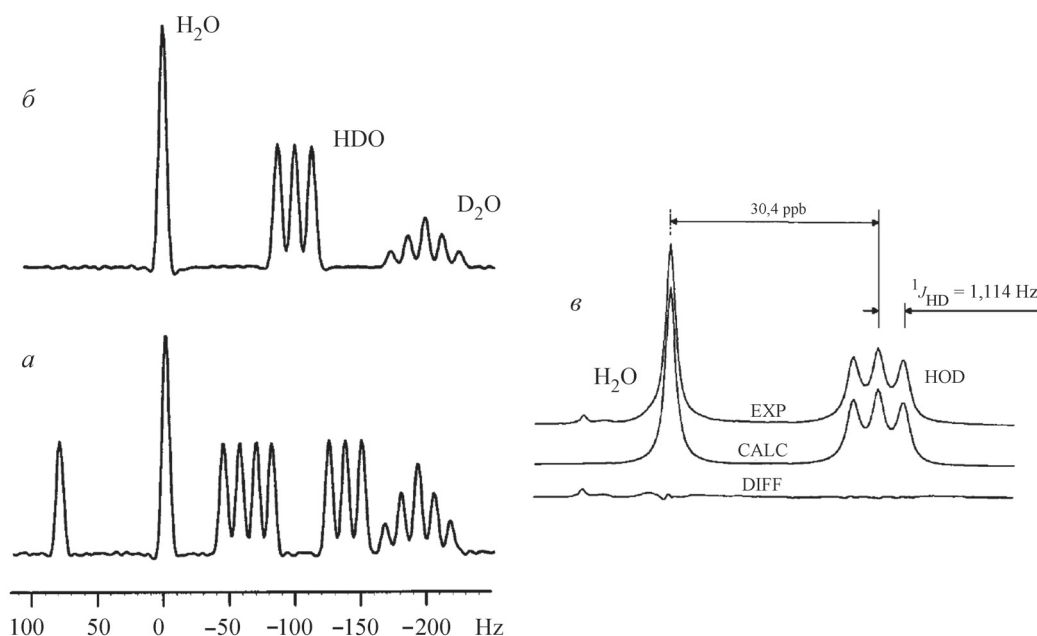


Рис. 8. Спектры ^{17}O ЯМР (67.8 МГц) раствора смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ в нитрометане- d_3 (а), ^{17}O - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (б) и ^1H ЯМР (300 МГц) 0,5% моль-раствора смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (1:4) в нитрометане- d_3 (в)

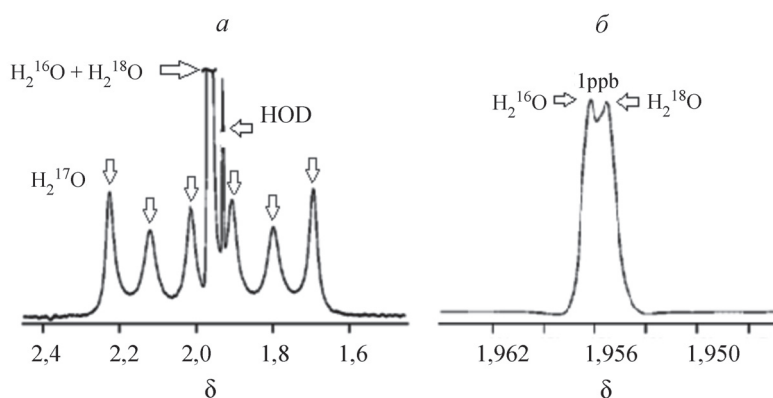


Рис. 9. Спектр ^1H ЯМР (750 МГц) 0,5моль%-раствора смеси $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{17}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ в нитрометане- d_3 (а) и вид центральной линии при более узкой развертке (б)

Темп исследований в этом направлении стал расти особенно быстро после того, как было показано, что эти изомеры обладают не только разными физическими свойствами, но также и разной реакционной способностью [75]. В 2002–2004 гг. появился ряд сообщений о разделении спиновых изомеров воды при комнатной температуре, вызвавших неоднозначную реакцию научной общественности. В связи с этим в рамках Шестой рамочной программы ЕС «Новые и важные науки и технологии» (Sixth Framework Programme EC, New and Emergency Science and Technology) был организован специальный проект (Proposal/Contract no. 5032, grant 06-03-32995), целью которого стала не только проверка достоверности представленных сенсационных результатов, но также анализ путей решения проблемы разделения или селективного синтеза спиновых изомеров воды. Его возглавил профессор Сильвио Эйме (Silvio Aime, Турин), пригласивший к участию в проекте ряд лабораторий Европы, компетентных в решении подобных задач. В их число вошла и лаборатория ЯМР МГУ. Детальный анализ и коллективное обсуждение экспериментальных данных работ, в которых сообщалось о разделении спиновых изомеров воды, показал, что этот вывод ошибочен. Среди обсуждавшихся способов решения сложной задачи значительное внимание было уделено методу, предложенному химиками МГУ [76].

5. Разработка методов и программ для прецизионного анализа спектров ЯМР высокого разрешения

Использование спектроскопии ЯМР для решения структурных химических задач большой сложности всегда сопряжено с решением не-

линейной обратной спектральной задачи, состоящей в извлечении из спектра значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия всех магнитных ядер. Сейчас отлично разработаны и широко применяются в этих целях различные методы, основанные на использовании многоимпульсных последовательностей и многомерного Фурье-преобразования. Однако анализ одномерных спектров высокого разрешения был и остается основным способом получения этих параметров с той максимальной точностью, которая необходима для их использования в качестве реперных значений. Решение этой задачи обычно осуществляется либо итерационными методами, либо с использованием алгоритма, разработанного Каstellано и Боднер-Би (Castellano and Bothner-By), либо в рамках подхода, основанного на анализе полной формы линии спектра (total-lineshape analysis). Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки.

В лаборатории ЯМР МГУ совершенствованию методов анализа спектров и созданию продвинутых программ для анализа спектров ЯМР высокого разрешения всегда уделялось особое внимание. Одним из главных недостатков методов, использующих алгоритм Каstellано и Боднер-Би, является большая затрата времени на соотнесение частот экспериментального спектра с частотами теоретически рассчитываемых переходов. Его удалось устранить, разработав для достижения соответствия тех и других частот алгоритм на основании теории распознавания образов, который был реализован в пакете программ PAREMUS (Pattern Recognition of Multiplet Structure) [77].

Более серьезным недостатком программ, использующих итерационные процедуры, является плохая сходимость расчета при поиске

глобального минимума вследствие того, что на многомерной поверхности присутствует очень большое число локальных минимумов, которые необходимо обойти. Он особенно сильно затрудняет использование программ, основанных на анализе полной линии спектра. Этот недостаток удалось преодолеть, используя сглаживающее преобразование спектра путем его свертки с лорентцевой линией заданной ширины, что приводит к равномерному уширению всех спектральных линий и подавлению локальных минимумов. Постепенное уменьшение ширины линии свертки в ходе итераций позволяет найти глобальный минимум при анализе исходного спектра. Этот метод был реализован в программном комплексе VALISA (VARIABLE LINE SHAPE ANALYSIS) [78] и в более продвинутой версии в программе ANATOLIA (for ANALYSIS of TOTAL LINEShape) [79]. Детальное обсуждение различных подходов в анализе спектров ЯМР высокого разрешения дано в работе [80]. В ней также описано применение для поиска глобального минимума метода Монте-Карло, использующего математическую модель отжига. Метод более универсален, но требует больших вычислительных ресурсов. Описанные выше программы позволили решить ряд весьма сложных стереохимических и динамических задач [81, 82].

Дополнительные сложности возникают при анализе спектров ЯМР соединений, содержащих квадрупольные магнитные ядра со спином $I > 1/2$. С ростом скорости квадрупольной релаксации в этих случаях наблюдается уширение, а затем коллапс спиновых мультиплетов в протонном спектре. Для анализа формы линии ядра со спином S , взаимодействующего с ядром с произвольным спином была разработана основанная на формализме Кубо–Сэка–Андерсона программа QUADR [83]. Все спектры изотопомеров воды, описанные в предыдущем разделе, анализировались с использованием этой программы.

6. Исследование эффектов изотопного замещения на параметры спектров ЯМР органических молекул

Значительное число элементов Периодической системы имеет несколько изотопов, обладающих магнитными моментами. Например, магнитные моменты имеют все три изотопа водорода – протий ^1H , дейтерий ^2H (D) и тритий ^3H (T). Дейтерирование органических молекул давно и успешно используется при изучении механизмов химических реакций. Замещение протия на дейтерий, а также замещение любого изотопа на более легкий

(тяжелый) в молекулах приводит к изменениям в параметрах спектров ЯМР (химические сдвиги, КССВ) соседних ядер (вторичные изотопные эффекты). Одним из пионеров в исследованиях природы изотопных эффектов в спектрах ЯМР был первооткрыватель изотопных эффектов на константы спин-спинового взаимодействия профессор Н.М. Сергеев [84–86]. Хотя такие изменения в химических сдвигах и КССВ невелики по абсолютной величине, они содержат богатую и важную структурную информацию.

Величина изотопного сдвига $\Delta\delta_A$ сигнала ядра А при замещении легкого изотопа соседнего ядра X(L) тяжелым изотопом X(T) в молекуле М (уравнение 1) пропорциональна диапазону изменений экранирования (шкале химических сдвигов) резонирующего ядра А и отношению $K = (m' - m)/m'$, где m' и m – массы тяжелого и легкого изотопов соответственно. Поэтому самые большие значения $\Delta\delta_A$ вызывает замещение протия на дейтерий ($K = 0,5$) в спектрах «тяжелых ядер» $A = ^{13}\text{C}$, ^{15}N , ^{29}Si , ^{31}P , $^{117/119}\text{Sn}$, ^{199}Hg , у которых диапазоны изменений экранирования велики. Примером могут служить очень большие H/D изотопные сдвиги $\Delta\delta_{^{199}\text{Hg}}$ на ядрах Hg^{199} (рис. 7), для которых шкала химических сдвигов равна 5000 м.д., но они минимальны в ^1H ЯМР (шкала химических сдвигов 10 м.д.). Профессор Н.М. Сергеев в сотрудничестве с профессором У.Т. Райнсом (W.T. Raynes) выполнил большую серию исследований изотопных сдвигов и изотопных эффектов на КССВ на ядрах ^1H , ^{13}C , $^{14/15}\text{N}$, ^{17}O , ^{19}F и ^{31}P в спектрах органических молекул, вызванных не только замещениями H/D, но также замещениями $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($K = 0,076$) $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($K = 0,067$), $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($K = 0,059$), $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ($K = 0,054$) и $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ ($K = 0,025$), которые значительно труднее обнаружить вследствие их меньших величин.

$$\Delta\delta_A = \delta_A M_{X(T)} - \delta_A(M_{X(L)}). \quad (1)$$

Изотопные сдвиги H/D на ядрах ^{13}C положительны (в сильное поле) и в различных молекулах обычно составляют доли м.д. [87–93]. В качестве примера на рис. 10 приведены спектры $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР смеси изотопомеров дихлорметанов в растворе CH_3OH [92] с отнесением линий. Отчетливо наблюдается смещение сигнала ^{13}C в сильное поле с увеличением числа атомов дейтерия в соединении. В работе [87] был впервые обнаружен отрицательный изотопный сдвиг в ^{13}C ЯМР в молекуле йодоформа CHI_3 .

Особые сложности возникают при изучении эффектов (уширение спектральных линий),

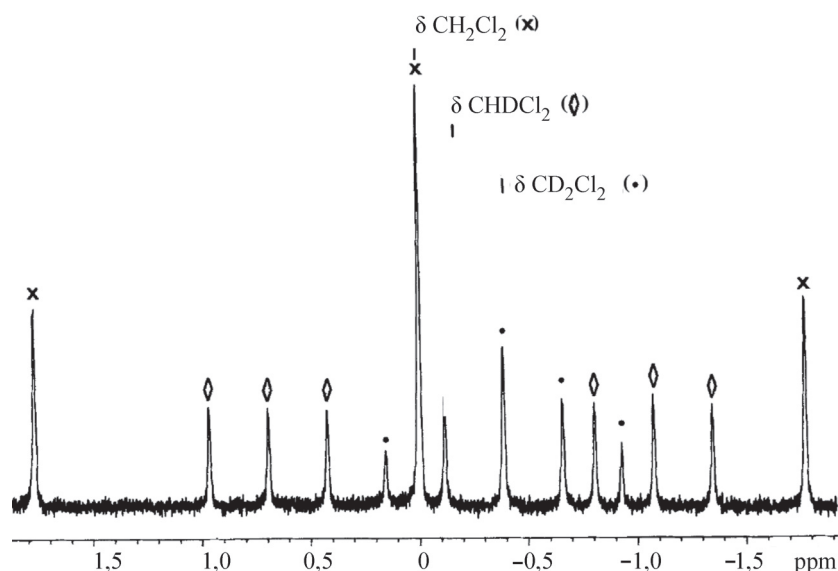


Рис. 10. Спектры ^{13}C ЯМР смеси изотопомеров дихлорметанов (100 МГц): 1:2:1-триплет CH_2Cl_2 , дублет 1:1:1-триплетов CHDCl_2 и 1:2:3:2:1-квинтет CD_2Cl_2 . Химические сдвиги (центры мультиплетов) показаны сверху [92]

вызываемых квадрупольными ядрами $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$, ^{14}N , ^{17}O с короткими временами релаксации. Их удалось во всех случаях преодолеть, используя описанную выше программу QUADR [83]. Это позволило определить химические сдвиги ядер хлора в спектрах $^{37,35}\text{Cl}$ ЯМР серии хлорорганических соединений и измерить КССВ $^1J(^{13}\text{C}, ^{35}\text{Cl})$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{37}\text{Cl})$, $^1J(^{19}\text{F}, ^{35}\text{Cl})$ и $^1J(^{19}\text{F}, ^{37}\text{Cl})$ [93]. Изотопные сдвиги на ядрах ^{13}C под влиянием замещений $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ и $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ в галоидалканах не превышают нескольких миллиардных долей (ppb) [93–97]. В качестве примеров на рис. 11 показаны спектры $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР (100 МГц) хлорированных метанов (а) и бромистого метила (б).

Интересные результаты были получены при изучении спектров ^{14}N -ЯМР и ^{17}O -ЯМР растворов закиси азота N_2O в ацетонитриле, в которых были получены узкие линии. Это позволило определить химические сдвиги ядер ^{14}N (–147 и –231 м.д. относительно внешнего нитрометана) и ^{17}O (110 м.д. относительно внешней воды), а также $^1J(^{14}\text{N}, ^{17}\text{O}) = 35.8 (\pm 0.3)$ Гц и $^1J(^{14}\text{N}, ^{14}\text{N}) = 4.233 (\pm 0.006)$ Гц. Сравнение последней величины с ранее полученным значением Баттачария и Дэйли (Bhattacharya and Dailey) $^1J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}) = -9.16 \pm 0.3$ Гц показывает, что двойной изотопный эффект $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ замещения равен примерно 10%, что, вероятно, является самым большим из всех ныне известных [97].

Молекулы бензола и циклогексана занимают особое положение в органической химии как

«опорные карбоциклические системы», спектральные параметры которых являются эталонами сравнения при изучении других ароматических соединений (бензол) или других насыщенных карбоциклов (циклогексан). Поэтому получение их «изотопных ЯМР-портретов» являлось важной задачей. Параметры спектров ^1H -ЯМР для них были получены во многих работах давно. Синтезировав $\text{C}_6\text{D}_{11}\text{H}$ -изотопмер циклогексана, В.А. Чертков и Н.М. Сергеев в лаборатории ЯМР МГУ детально исследовали его спектры $^1\text{H}\{-^2\text{H}\}$ и $^{13}\text{C}\{-^2\text{H}\}$ ЯМР в CS_2 при +34 и –104 °С и получили с высокой точностью полный набор химических сдвигов и $^1\text{H}/^2\text{H}$ изотопных сдвигов для ядер ^{13}C [98]. Спектр $^{13}\text{C}\{-^2\text{H}\}$ ЯМР $\text{C}_6\text{D}_{11}\text{H}$ в CS_2 при –104 °С показан на рис. 12. В работе [88] В. Рознятовский, Н.М. Сергеев и В.А. Чертков, исследовав спектры $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР монодейтерированных углеводов $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{D}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ с применением двухквантовой фильтрации, при анализе $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ -сателлитов определили все $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ в этих молекулах. В работе [91] при исследовании спектров $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{D}$ и гем- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{D}_2$ изотопомеров были получены $^1\text{H}/^2\text{H}$ -изотопные сдвиги для всех ядер ^{13}C и измерены изотопные $^1\text{H}/^2\text{H}$ -эффекты на константы спин-спинового взаимодействия $J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$. Таким образом, вся необходимая реперная ЯМР-информация, которая используется в настоящее время, в том числе, при изучении конформационных равновесий в циклоалканах, была получена.

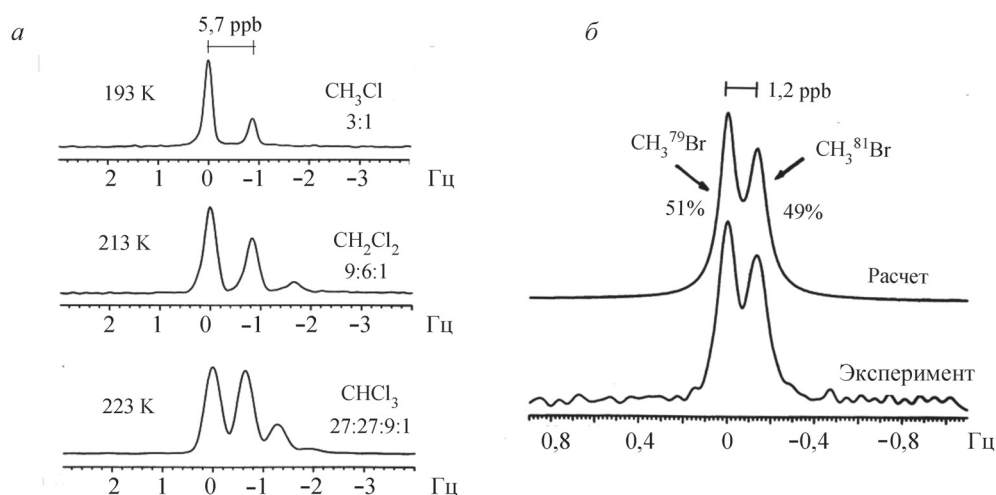


Рис. 11. Спектры $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР (100 МГц) хлорированных метанов (а) и бромистого метила (б)

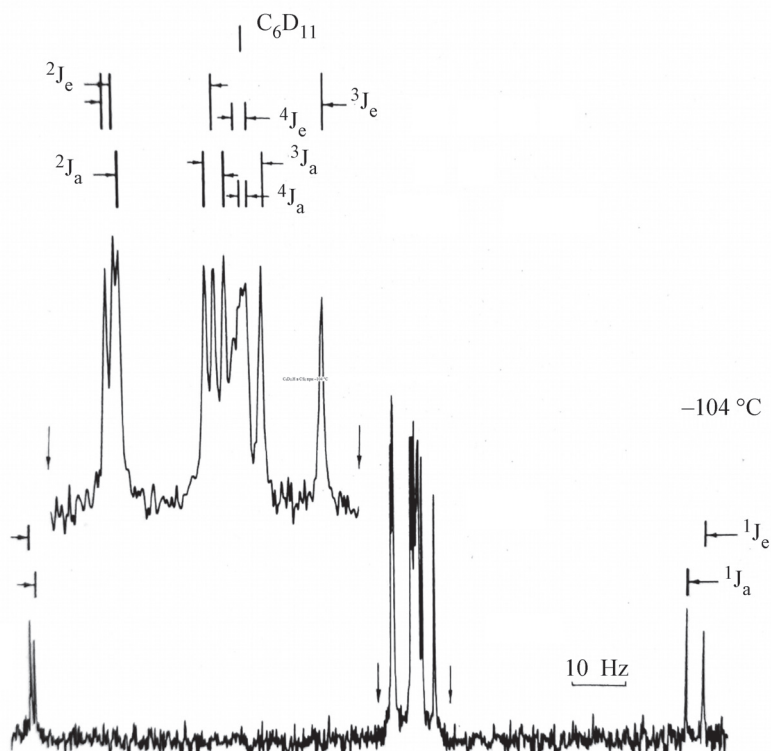


Рис. 12. Спектр $^{13}\text{C}\{-^2\text{H}\}$ ЯМР (25,16 МГц) $\text{C}_6\text{D}_{11}\text{H}$ в растворе CS_2 при $-104\text{ }^\circ\text{C}$ [98]

7. Создание высокоселективных рецепторов для тетраэдрических оксоанионов. Дизайн, синтез и экстракционные свойства

Проблема распознавания и селективного связывания анионов была сформулирована давно, но значимость ее в полной мере осознана лишь в последние десятилетия. Это обусловлено выявлением исключительно важной роли сайтов свя-

зывания и каналов транспорта анионов в биологических системах, а также необходимостью решения широкого спектра возникших экологических задач. Особенно актуальна рассматриваемая проблема для тетраэдрических оксоанионов. Многие из них (фосфаты, арсенаты) экологически опасны и требуют извлечения из сточных вод промышленных и сельскохозяйственных

предприятий. Связывание и экстракция радиоактивного пертехнетат-аниона TcO_4^- – одна из самых острых и важных проблем, возникающих при переработке отработавшего ядерного топлива. Состояние области исследований на конец 2008 г. представлено в обзоре [99]. Совместный научный проект лаборатории ЯМР МГУ и лаборатории профессора Д. Сесслера (Jonathan L. Sessler) из университета штата Техас в Остине (США), который был направлен на создание высокоселективных рецепторов на такие тетраэдрические анионы, потребовал широкого применения всех видов спектроскопии ЯМР для решения сложных структурных задач. Новая стратегия в их дизайне была основана на широком использовании квантово-химического моделирования (метод функционала плотности, базисы TZ-качества) структур потенциальных макроциклических рецепторов и их комплексов с целевыми анионами на предварительном этапе исследования с помо-

щью программного комплекса ПРИРОДА [43]. Отобранные по результатам расчетов наиболее перспективные структуры синтезировались из укрупненных блоков с использованием методов темплатной сборки [100]. Структуры лигандов и их комплексов в растворах определяли методом ЯМР. Для определения констант устойчивости применяли ЯМР-титрование. В результате были созданы высокоселективные рецепторы на анионы сульфат [100–102], фосфат [103–105], перренат- и пертехнетат [106] с рекордными значениями селективности. Структуры большинства их комплексов с целевыми анионами были получены методами PCA. В качестве примера на рис. 13 показан метод темплатной сборки высокоселективного рецептора на анионы TcO_4^- и ReO_4^- (а) и в двух проекциях структура его 1:2 комплекса с ReO_4^- (б), который используется как нерадиоактивный структурный аналог TcO_4^- , полученный методом PCA.

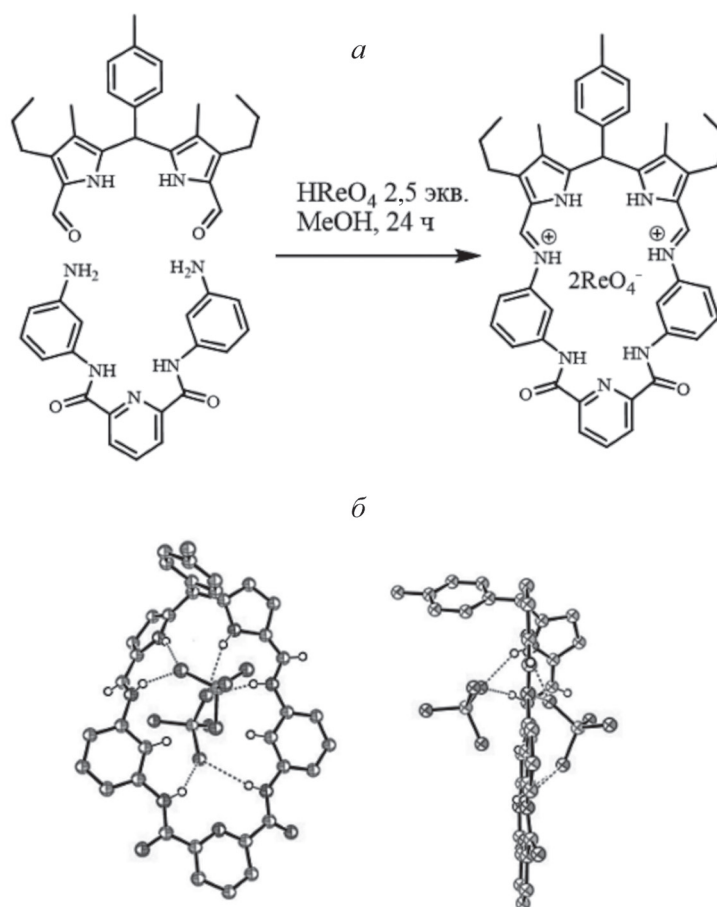


Рис. 13. Метод темплатной сборки высокоселективного рецептора на анионы TcO_4^- и ReO_4^- (а) и структура его 1:2 комплекса с ReO_4^- (в двух проекциях) (б), полученная методом PCA [106]

Современное состояние исследований по созданию рецепторов на пертехнетат-анион дано в обзоре [107].

8. Спектроскопия ^2H ЯМР на природном содержании дейтерия

Малое природное содержание дейтерия (0,016) и низкий магнитный момент дейтрона затрудняют регистрацию спектров ^2H ЯМР на природном содержании дейтерия. Относительная интенсивность сигнала в спектрах ^2H ЯМР составляет лишь $1,5 \cdot 10^{-6}$ по отношению к ^1H ЯМР. Дейтерий имеет квадрупольный момент, однако относительно длинные времена релаксации T_1 ядер ^2H в органических молекулах (0,1–7 с) позволяют получать достаточно узкие линии спектров в растворах. В спектрах ^2H - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР отсутствует эффект Оверхаузера (NOE), так как релаксация ядер ^2H полностью определяется квадрупольным вкладом, и NOE не искажает интенсивность наблюдаемых сигналов, что благоприятно для количественных измерений.

Несмотря на относительно низкую интенсивность сигналов, спектроскопия ^2H ЯМР на природном содержании изотопа имеет важные преимущества. Вследствие низкого природного содержания дейтерия регистрируемые спектры представляют собой суперпозицию спектров изотопомеров, содержащих лишь по одному атому дейтерия в каждой молекуле. Все сигналы при развязке от протонов имеют форму синглетов, интегральные интенсивности которых точно отражают содержание дейтерия в каждом из неэквивалентных структурных положений. Таким образом они дают прямую информацию о селективном распределении изотопа в молекуле. Относительно большое различие масс протия и дейтерия приводит к весьма значительным и легко обнаружимым кинетическим H/D изотопным эффектам в различных физико-химических процессах, обусловленным различными скоростями реакций изотопомеров, что широко используется при исследовании механизмов реакций. Значительно труднее обнаруживается небольшой термодинамический изотопный эффект, связанный с различиями колебательно-вращательных энергий молекул.

Биосинтез органических соединений в различных растениях осуществляется разными ферментными системами. Поэтому распределение дейтерия по различным структурным положениям в одной и той же биомолекуле из разных растений различно. Относительное содержание

дейтерия (отношение D/H) в природной воде разных регионов планеты систематически изменяется от 75 м.д. на полюсах планеты до 155 м.д. на экваторе. Поэтому общее содержание дейтерия дает возможность определить регион происхождения биоисточника. Все это открывает возможности использования ^2H ЯМР на природном содержании дейтерия для исследования биосинтетических путей, для определения типа природного источника и региона его происхождения. Пионером исследований в области сайт-селективного распределения дейтерия в органических молекулах является профессор Жерар Мартен (Gérard J. Martin) (Нант, Франция), выполнивший в этой области большую серию работ (см. [108, 109] и ссылки в этих обзорах). В этих работах показано, что содержание дейтерия в разных положениях молекулы может различаться в несколько раз и не было найдено ни одного органического соединения, в котором оно было бы равномерным. Но в то же время различия в интенсивностях сигналов, отражающие изотопные эффекты в спектрах ^2H - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР на природном содержании во многих случаях малы и иногда составляют лишь десятые или сотые доли процента. Стандартные процедуры численного интегрирования спектров при отсутствии перекрывания линий в спектре обеспечивают точность на уровне около 1–2%, что вполне достаточно для решения большинства рутинных задач. Для более точного интегрирования сигналов ЯМР можно использовать процедуру деконволюции, в которой спектральный контур линии аппроксимируется суперпозицией лорентцевых линий, а наилучшее согласие между экспериментальным и теоретическим спектрами достигается в итерационной процедуре за счет варьирования положений этих линий, а также значений их ширины и интенсивности. При высоком соотношении сигнал/шум для синглетных линий достигается точность интегрирования 0,2–0,3%. Дальнейшее повышение точности сопряжено с необходимостью учитывать отклонения формы реальных линий спектра поглощения от лорентцевой. Основной причиной этих отклонений при правильном выборе условий и параметров регистрации спектров являются остаточная неоднородность магнитного поля и набег фазы. Для решения этой задачи в лаборатории ЯМР МГУ была создана основанная на нелинейном регрессионном анализе итерационная программа INTSPECT2 [110]. В ней моделирование остаточной неоднородности магнитного поля

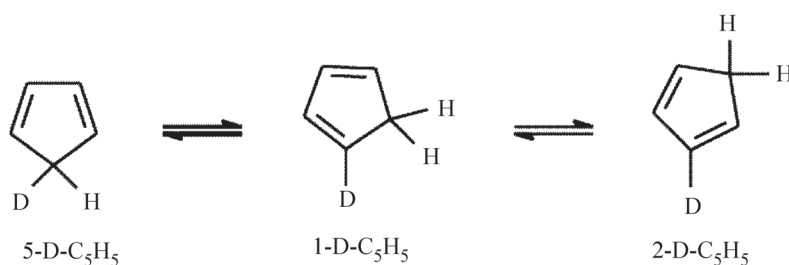


Рис. 14. [1,5]-Сигматропная перегруппировка в цикlopentadiене

Таблица 2

Времена релаксации T_1 (с) и интенсивности сигналов S в спектрах $^2\text{H}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР цикlopentadiена, а также колебательно-вращательные энергии E (ккал/моль) изотопомеров цикlopentadiена

Изотоп	T_1	S	E
1-D-C ₅ H ₅	1,4	0,992(3)	54,575
2-D-C ₅ H ₅	1,5	1,020(3)	54,486
5-D-C ₅ H ₅	1,5	0,988(3)	54,509

осуществляется варьированием ортогональных градиентов Z1–Z8, направленных вдоль оси образца. Варьируются также положение, высота и полуширина линий. Фазовый сдвиг компенсируется смешиванием сигналов дисперсии и поглощения. Достигнутая точность интегрирования позволяет определять соотношение содержания D/H с ошибкой менее 1 м.д.

С помощью программы INTSPECT2 было решено несколько интересных структурных и стереохимических задач. В частности, были впервые измерены термодинамические H/D изотопные эффекты в цикlopentadiене, претерпевающем 1,5-сигматропную перегруппировку (рис. 14) и в диметилформамиде [111].

Соотношение интегральных интенсивностей линий в спектре $^2\text{H}\text{ЯМР}\{-^1\text{H}\}$ (табл. 2) показывает, что дейтерий преимущественно занимает положения 1 и 2 при двойных связях. Это согласуется с результатами экспериментального исследования перегруппировки и с результатами квантово-химического расчета колебательно-вращательных энергий этих изомеров в ангармоническом приближении.

В молекуле диметилформамида вращение вокруг частично двойной связи N–C(O)H заторможено. Исследование показало, что дейтерий преимущественно находится в CH₂D-группе, находящейся в *транс*-положении к кислороду. Интенсивности соответствующих линий спектра

(рис. 15) составляют 1,023 (3) и 1,000 (3) соответственно.

Механизм биосинтеза терпенов, играющих в живых организмах важную роль сигнальных веществ и протекторов, значительное время был предметом оживленных дискуссий. Было твердо установлено, что монотерпены C₁₀ образуются из геранилдифосфата (GPP), возникающего при конденсации изопентилдифосфата (IPP) с диметилаллилдифосфатом (DMAPP) (рис. 16)

В свою очередь, IPP и DMAPP могут синтезироваться в несколько стадий двумя различными путями через промежуточное образование мевалоновой кислоты (MVA) или 1-дезоксид-ксилоулозо-5-фосфата (DXP). Решить весьма сложный и важный вопрос, какой именно из этих путей реализуется в природе, удалось с помощью $^2\text{H}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР [111, 112]. Поскольку известно, что соотношение H/D кинетических эффектов при образовании и расщеплении связей C–H $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 1$, анализ изменений относительного содержания изотопов H и D при каждом атоме углерода на каждой стадии синтеза в альтернативных путях позволил создать два «изотопных портрета» геранилдифосфата (GPP), образующегося через MVA и DXP (рис. 17).

Спектры ^2H ЯМР значительного числа терпенов и терпеноидов на природном содержании ранее уже были измерены [109], но достаточно точно распределение содержания дейтерия в

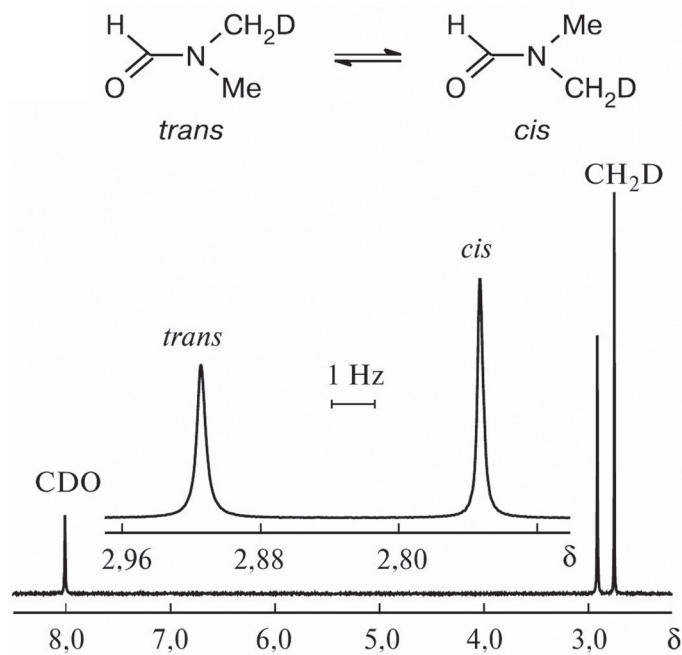


Рис. 15. Спектр $^2\text{H}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР (46.05 МГц) диметилформамида на природном содержании дейтерия при 303 К

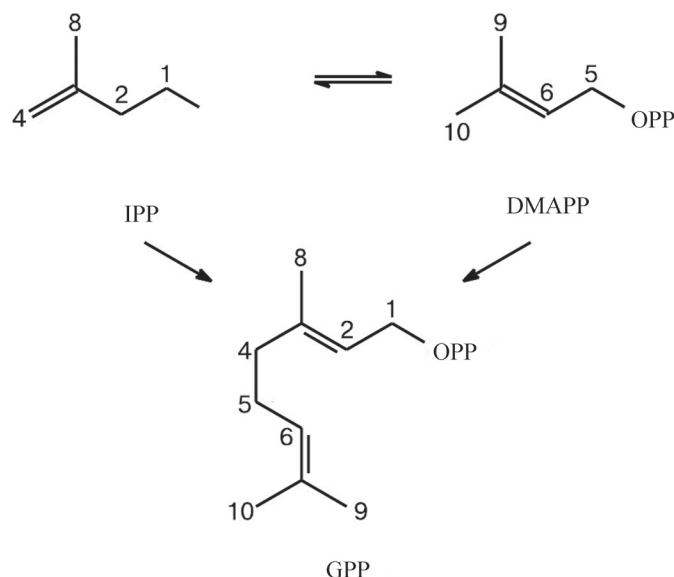


Рис. 16. Биосинтез геранилдифосфата (GPP)

разных положениях их молекул не было определено. Измерения и анализ спектров $^2\text{H}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР с помощью программы INTSPECT2 семи терпенов и терпеноидов из растительных источников (Δ^3 -карен, борнеол, лимонен, карвон, камфора, α -пинен, вербенон) показали, что их изотопные портреты соответствуют приведенному на рис. 17, б. В качестве примера на рис. 18

показан спектр $^2\text{H}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР Δ^3 -карена. Так было доказано, что биосинтез терпенов в растениях протекает по пути DXR.

Спектроскопия $^2\text{H}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР на природном содержании дейтерия с 1990 г. используется в ЕС как стандартный метод SNIF NMR для обнаружения фальсификации виноградных вин путем добавления в виноградное сусло перед

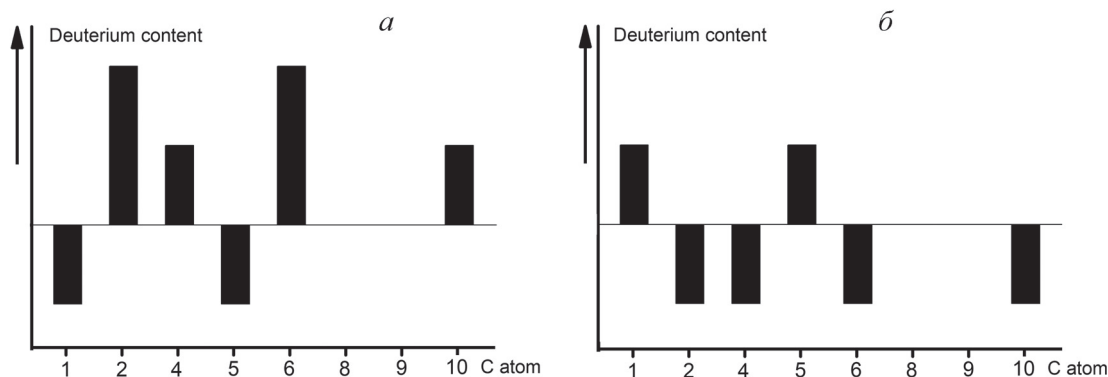


Рис.17. «Изотопные портреты» геранилдифосфата (GPP), отражающие содержание дейтерия при разных атомах углерода при биосинтезе через MVA (a) и DXP (b)

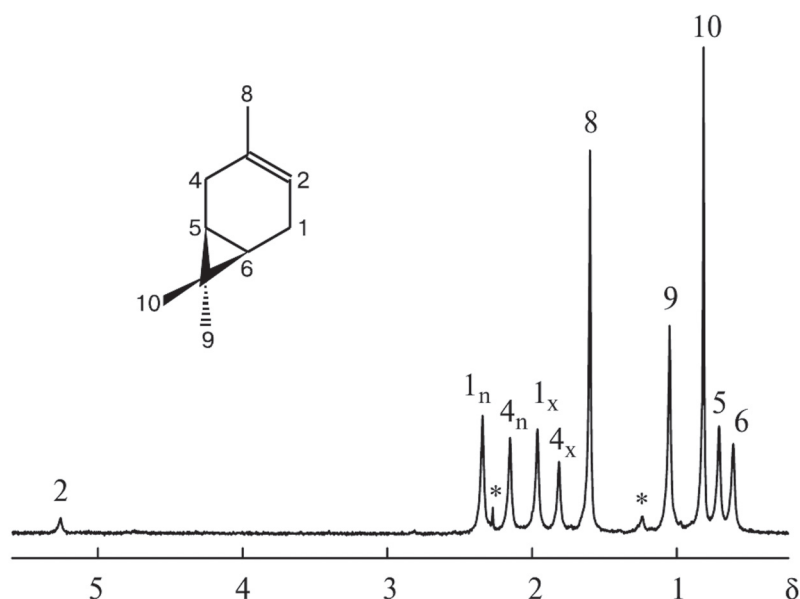


Рис. 18. Спектр ^2H - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (46.05 МГц) на природном содержании дейтерия Δ^3 -карена (сигналы с меткой x принадлежат *exo*-атомам, с меткой n - *endo*-атомам, сигналы примесей отмечены звездочкой (*))

сбраживанием свекловичного или тростникового сахара (Commission Regulation (EEC) No. 2676/90). Процедура SNIF NMR была разработана Ж. Мартеном и сотрудниками, которые при изучении спектров ^2H ЯМР серии этанолов, полученных сбраживанием сахарозы из разных растений, впервые обнаружили, что содержание дейтерия в группах CH_3 и CH_2 молекул этих этанолов существенно различается в зависимости от типа сырья, способа производства, географической области произрастания растения и ряда других факторов.

В конце 1990-х и начале 2000-х годов в России создалось очень тяжелое положение на рынке

алкогольной продукции. Более половины крепких алкогольных напитков (водка) на рынке составляли фальсификаты, изготовленные из сырья неизвестного происхождения, что приводило к тяжелым социальным и экономическим последствиям. По заданию Правительства Москвы, в лаборатории ЯМР МГУ был разработан метод анализа, позволявший надежно выявлять контрафактную продукцию. В основу его была положена методика SNIF NMR, которая была модифицирована для решения новой задачи. Было создано программное обеспечение на основе программы INTSPECT2, разработаны условия пробоподготовки и приборное оснащение. Была собрана

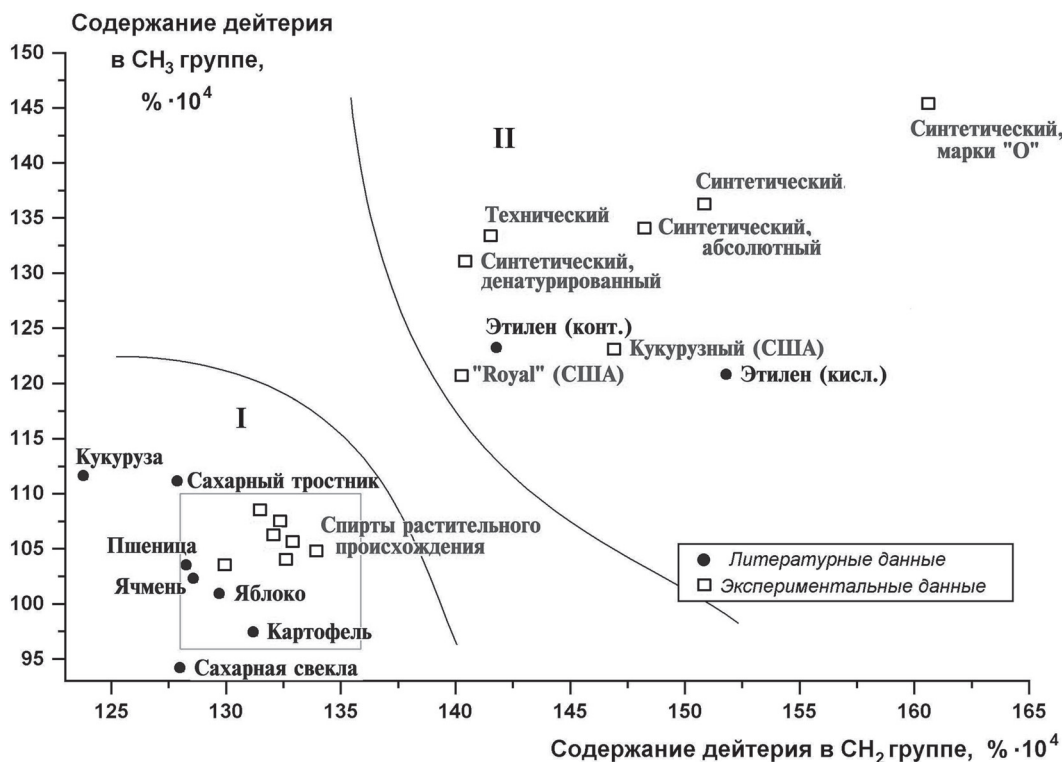


Рис. 19. Двумерное представление данных по распределению дейтерия в молекулах этанолов разного происхождения, полученных методом ^2H ЯМР на природном содержании изотопа

большая коллекция образцов этанолов строго установленного происхождения и водки, проведены измерения их спектров ^2H - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР в стандартных условиях, по результатам которых была составлена база данных. В ней каждый из образцов был охарактеризован значениями абсолютного содержания дейтерия в метильной (CH_2D) и в метиленовой (CHD) группах. Представительная выборка этих данных (рис. 19) показала высокую дискриминирующую способность предложенного метода. Он позволял однозначно отличать синтетические этанолы, полученные гидратацией этилена (группа I) от полученных сбраживанием сахаров (группа II), а также надежно определять растительный источник сахара во второй группе спиртов. Например, в 2001–2003 гг. на алкогольном рынке страны экспортируемый из США спирт марки «Royal» открыто продавался как

«пищевой спирт». Проведение анализа (см. положение точки на диаграмме) доказало, что это синтетический спирт.

Выше были представлены результаты лишь небольшого числа научных проектов, выполненных в лаборатории ЯМР МГУ. В действительности за 60 лет ее существования с активным участием специалистов этой лаборатории и использованием данных ЯМР выполнялось большинство научных исследований на химическом факультете МГУ. За это время в лаборатории было подготовлено 11 докторов и более 50 кандидатов наук по спектроскопии ЯМР, многие из которых возглавляют научные коллективы в России и за рубежом. Наиболее важные современные достижения в химических исследованиях в других университетах России также связаны с эффективным использованием спектроскопии ЯМР [113, 114].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Робертс Д. // Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии. М., 1961. С.139 [Roberts J.D. // Nuclear Magnetic Resonance. Applications to Problems in Organic Chemistry. N.Y., 1959. P. 118].
2. Эмсли Дж., Фини Дж., Сатклиф Л. // Спектро-

скопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., 1968. Т. 1. С. 930, 1969. Т. 2. С. 468 [Emsley J.W., Feeney J., Sutcliffe L.H. // High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2 Vol. 1965. P. 1154].

3. Сергеев Н.М. // Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков). М., 1981. С. 279.
4. Гюнтер Х. // Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., 1984. С. 478 [Günther H. // NMR Spectroscopy. An introduction. N.Y., 1980. P. 436].
5. Устынюк Ю.А. // Лекции по спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Ч. 1, вводный курс. М., 2016. С. 287.
6. Wilkinson G., Piper T.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956. Vol. 2. P. 32. ([https://doi.org/10.1016/0022-1902\(56\)80101-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(56)80101-2)).
7. Piper T.S., Wilkinson G. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1956. Vol. 3. P. 104. ([https://doi.org/10.1016/0022-1902\(56\)80073-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(56)80073-0)).
8. Sergeyev N.M., Avramenko G.I., Kisin A.V., Korenevsky V.A., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem., 1971, Vol.32. P. 55. ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)80160-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)80160-6)).
9. Pribytkova I.M., Kisin A.V., Luzikov Yu.N., Makoveyeva N.P., Torocheshnikov V.N., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem. 1971. Vol. 30. P. C57. ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)90180-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)90180-3)).
10. Grishin Yu.K., Sergeyev N.M., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem. 1970. Vol. 22. P. 361 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86054-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86054-4)).
11. Ustynyuk Yu.A., Kisin A.V., Zenkin A.A. // J. Organomet. Chem. 1972. Vol. 37. 101 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)89265-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)89265-7)).
12. Ustynyuk Yu.A., Kisin A.V., Pribytkova L.M., Zenkin A.A., Antonova N.D. // J. Organomet. Chem. 1972. Vol. 42. P. 47 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)81832-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)81832-X)).
13. Grishin Yu.K., Sergeyev N.M., Ustynyuk Yu.A. // Org. Magn. Res. 1972. 4. 377 (<https://doi.org/10.1002/mrc.1270040304>).
14. Jutzi P. // Chem. Rev. 1986. Vol. 86, 6, 983 (<https://doi.org/10.1021/cr00076a002>).
15. Ustynyuk Yu.A. // Carbon-carbon metallotropic tautomerism. In: Advances in Organometallic Chemistry. M., 1984. P. 30.
16. Shchembelov G.A., Ustynyuk Yu.A. // J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol. 96. P. 4189 (<https://doi.org/10.1021/ja00820a022>).
17. Sergeyev N.M., Grishin Yu.K., Luzikov Yu.N., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem. 1972. Vol. 38. C1 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)81343-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)81343-1)).
18. Luzikov Yu.N., Sergeyev N.M., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem. 1974. Vol. 65. P. 303 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82264-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82264-0)).
19. Гришин Ю.К., Бахбух М., Устынюк Ю.А., Землянский Н.Н., Колосова Н.Д., Кочешков К.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 237. С. 594.
20. Миронов В.А., Федорович А.Д., Ахрем А.А. // Успехи химии. 1981. N7. С. 1272 (<https://doi.org/10.1070/RC1981v050n07ABEH002660>) [Mironov V.A., Fedorovich A.D., Akhrem A.A. // Russ. Chem. Rev.1981. Vol. 50. P. 666 (<https://doi.org/10.1070/RC1981v050n07ABEH002660>)].
21. Ustynyuk Yu.A., Shestakova A.K., Chertkov V.A., Zemlyansky N.N., Borisova I.V., Gusev A.I., Tchukanova E.B., Chernyshev E.A. // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 335. P. 43 ([https://doi.org/10.1016/0022-328X\(87\)85172-0](https://doi.org/10.1016/0022-328X(87)85172-0)).
22. Yarnykh V., Ustynyuk Y.A. // J. Magn. Res. Series A. 1993. Vol. 102. P. 131 (<https://doi.org/10.1006/jmra.1993.1081>).
23. Nifant'ev I.E., Yarnykh V.L., Borzov M.V., Mazurchik B.A., Mstislavskii V.I., Roznyatovsky V.A., Ustynyuk Yu.A. // Organometallics. 1991. Vol. 10. P. 3739 (<https://doi.org/10.1021/om00056a053>).
24. Nesmeyanov A.N., Ustynyuk N.A., Makarova L.G., Andre Steffen, Ustynyuk Yu.A., Novikova L.N., Luzikov Yu.N. // J. Organomet. Chem., 1978. Vol. 154. P. 45 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82790-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82790-4)).
25. Ustynyuk N.A., Lokshin B.V., Oprunenko Yu.F., Roznyatovsky V.A., Luzikov Yu.N., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem. 1980. Vol. 202. P. 279 ([https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)92676-7](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)92676-7)).
26. Luzikov Yu.N., Oprunenko Yu.F., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem. 1980. Vol. 202. P. 291 ([https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)92677-9](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)92677-9)).
27. Oprunenko Y.F., Akhmedov N.G., Laikov D.N., Malyugina S.G., Mstislavsky V.I., Roznyatovsky V.A., Ustynyuk Y.A., Ustynyuk N.A. // J. Organomet.Chem. 1999. Vol. 583. P. 136 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00123-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00123-0)).
28. Oprunenko Y.F., Akhmedov N.G., Laikov D.N., Malyugina S.G., Mstislavsky V.I., Roznyatovsky V.A., Ustynyuk Y.A., Ustynyuk // J.Organomet. Chem. 1999. Vol. 583. P. 136 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00123-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00123-0)).
29. Nesmeyanov A.N., Ustynyuk N.A., Novikova L.N., Andrianov V.G., Struchkov Yu.T., Ustynyuk Yu.A., Oprunenko Yu.F., Luzikov Yu.N. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 226. P. 239 ([https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)83408-7](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)83408-7)).
30. Novikova L.N., Ustynyuk N.A., Zvorykin V.E., Dneprovskaya L.S., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 292. P. 237 ([https://doi.org/10.1016/0022-328X\(85\)87339-3](https://doi.org/10.1016/0022-328X(85)87339-3)).
31. Трифонова О.И., Устынюк Н.А., Борисенко А.А., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 7. С. 1280.
32. Trifonova O.I., Ochertyanova E.A., Akhmedov N.G., Roznyatovsky V.A., Laikov D.N., Ustynyuk N.A., Ustynyuk Yu.A. // Inorg. Chim. Acta. 1998. Vol. 280. P. 328 ([https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00258-8)).
33. Nesmeyanov A.N., Ustynyuk N.A., Thoma Thomas, Prostakov N.S., Soldatenkov A.T., Pleshakov V.G., Urga Kalbess, Ustynyuk Yu.A., Trifonova O.I., Oprunenko Yu.F. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 231. P. 5 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)89223-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)89223-2)).
34. Ustynyuk N.A., Oprunenko Yu.F., Malyugina S.G., Trifonova O.I., Ustynyuk Yu.A. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 270. P. 185 ([https://doi.org/10.1016/0022-328x\(84\)80359-9](https://doi.org/10.1016/0022-328x(84)80359-9)).

35. Ustynyuk Yu.A., Trifonova O.I., Oprunenko Yu.F., Mstislavskii V.I., Gloriov I.P., Ustynyuk N.A. // *Organometallics*. 1990. Vol. 6. P. 1707 ([https:// doi.org/10.1021/om00156a001](https://doi.org/10.1021/om00156a001)).
36. Oprunenko Yu. F., Reshetova M.D., Malyugina S.G., Ustynyuk Yu.A., Ustynyuk N.A., Batsanov A.S., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. // *Organometallics*. 1994. Vol. 13. P. 2284 (<https://doi.org/10.1021/om00018a022>).
37. Akhmedov N. G., Malyugina S. G., Mstislavsky V. I., Oprunenko Yu. F., Roznyatovsky V. A., Ustynyuk Yu. A., Batsanov A.S., Ustynyuk N. A. // *Organometallics*. 1998. Vol.17. P. 4607 ([https:// doi.org/10.1021/om9707811](https://doi.org/10.1021/om9707811)).
38. Uebelhart P., Linden A., Hansen H-J., Ustynyuk Y.A., Trifonova O.A., Akhmedov N.G., Mstislavsky V.I. // *Helv. Chim. Acta*. 1999. Vol. 82. P. 1930 ([https:// doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2675\(19991110\)82:11](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2675(19991110)82:11)).
39. Fetisov E.O., Gloriov I.P., Oprunenko Yu F., Saillard J.Y., Kahlal S. // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. P. 3512 (<https://doi.org/10.1021/om4003335>).
40. Gloriov I.P., Marchal R., Saillard J.Y., Oprunenko Y.F. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 250 (<https://doi.org/10.1002/ejic.201402879>).
41. Zhulyaev N.S., Gloriov I.P., Nechaev M.S., Gam F., Oprunenko Yu F., Saillard J.Y. // *New Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 43. P. 17991 (<https://doi.org/10.1039/C9NJ02187F>).
42. Gloriov I.P., Dem'yanov P.I., Zhulyaev N.S., Nechaev M.S., Oprunenko Y.F. // *J. Phys. Chem. A*. 2020. Vol. 125. P. 366 (<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c08251>).
43. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // *Известия Академии наук. Серия Химическая*. 2005. С. 804 [Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. // *Rus. Chem. Bul.* 2005. Vol. 54. 820].
44. Опруненко Ю.Ф. // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. С. 744 (<https://doi.org/10.1070/RC2000v069n08A-BEH000589>) [Oprunenko Yu.F. // *Russ. Chem. Rev.* 2000. Vol. 69. P. 683].
45. Гришин Ю.К., Устынюк Ю.А. // *Ядерный магнитный резонанс ртути-199. Строение молекул*. М., 1986. С. 92.
46. Wrackmeyer B., Contreras R. // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. 1992. Vol. 24. P. 267 ([https:// doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81405-9](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81405-9)).
47. Гришин Ю.К., Рознятовский В.А., Устынюк Ю.А., Кампель В.Ц., Брегадзе В.И. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1982. Т. 23. С. 488 [Grishin Y.K., Roznyatovsky V.A., Ustynyuk Y.A., Kampel' V.Ts., Bregadze V.I. // *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry*. 1982. Vol. 23. P. 488].
48. Grishin Yu.K., Roznyatovsky V.A., Ustynyuk Yu.A., Titova C.N., Domrachev G.A., Razuvaev G.A. // *Polyhedron*. 1983. Vol. 2. P. 895. ([https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81405-9](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81405-9)).
49. Гришин Ю.К., Рознятовский В.А., Соломин А.А., Устынюк Ю.А. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1984. Т. 25. С. 289 [Grishin Y.K., Roznyatovsky V.A., Solomin A.A., Ustynyuk Y.A. // *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry*. 1984. Vol. 25. P. 289].
50. Гришин Ю.К., Рознятовский В.А., Устынюк Ю.А., Бочкарев М.Н., Калинина Г.С., Разуваев Г.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1980. С. 2190 [Grishin Yu.K., Roznyatovsky V.A., Ustynyuk Yu.A., Bochkarev M.N., Kalinina G.S., Razuvaev G.A. // *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* 1980. P. 2190].
51. Grishin Yu.K., Roznyatovsky V.A., Ustynyuk Yu.A., Titova C.N., Domrachev G.A., Razuvaev G.A. // *Russ. Chem. Bull.* 1985. Vol. 34. С. 1780 ([https:// doi.org/10.1007/BF00948542](https://doi.org/10.1007/BF00948542)).
52. Strelenko Yu.A., Bundel' Yu.G., Kasumov F.H., Rozenberg V.I., Reutov O.A., Ustynyuk Yu.A. // *J. Organomet. Chem.* 1978. Vol. 159. P. 131 ([https:// https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82312-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82312-8)).
53. Grishin, Y.K., Ustynyuk, Y.A., Strelenko, Y.A., Sokolikova, O.K., Margulis, L.A. // *Intermolecular Effects on the Mercury-199 Chemical Shifts in Organomercury Compounds*. In: *Magnetic Resonance and Related Phenomena*. Berlin. 1979. P. 491 ([https:// doi.org/10.1007/978-3-642-81344-3_427](https://doi.org/10.1007/978-3-642-81344-3_427)).
54. Ustynyuk, Y.A., Strelenko, Y.A., Grishin, Y.K., Kravtsov, D.N., Voronov, M.A. // ¹⁹⁹Hg Chemical Shifts and Structure of Organomercury Compounds. Electronic and Spatial Effects in Alkyl, Alkyl, Vinyl and Aromatic Mercury Derivatives. In: *Magnetic Resonance and Related Phenomena*. Berlin. 1979. P. 499 (https://doi.org/10.1007/978-3-642-81344-3_435).
55. Strelenko Yu.A., Grishin Yu.K., Kazankova M.A., Ustynyuk Yu.A. // *J. Organomet. Chem.* 1980. Vol. 192. P. 297 ([https:// doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)81220-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)81220-6)).
56. Стреленко Ю.А., Соколикowa О.К., Гришин Ю.К., Устынюк Ю.А. // *Докл. Акад. Наук СССР*. 1980. Т. 252. С. 924 [Strelenko, Y.A., Sokolikova O.K., Grishin, Y.K., Ustynyuk, Y.A. // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1980. Vol. 252. P. 924].
57. Гришин Ю.К., Рознятовский В.А., Ванчиков А.И., Лисичкина И.И., Толстая Т.П., Устынюк Ю.А. // *Докл. Акад. Наук СССР*. 1981. Т. 257. С. 919 [Grishin Yu.K., Roznyatovsky V.A., Vanchikov A.I., Lisichkina I.I., Tolstaya T.P., Ustynyuk Yu.A. // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1981. Vol. 257. P. 919].
58. Grishin, Y.K., Strelenko, Y.A., Ustynyuk, Y.A., Peregudov A.S., Golovchenko L.S., Kravtsov D.N. // *Russ. Chem. Bull.* 1982. Vol.31. P. 926 ([https:// doi.org/10.1007/BF00949945](https://doi.org/10.1007/BF00949945)).
59. Grishin Y.K., Ustynyuk Y.A., Kravtsov D.N., Peregudov A.S., Ivanov V.F. // *Russ. Chem. Bull.* 1983. Vol. 32. P. 738 ([https:// doi.org/10.1007/BF00953466](https://doi.org/10.1007/BF00953466)).
60. Grishin Y.K., Sokolikova O.K., Ustynyuk Y.A., Ivkina A.A., Butin K.P., Reutov O.A. // *Russ. Chem. Bull.* 1985. Vol. 34. P. 719 ([https:// doi.org/10.1007/BF00948044](https://doi.org/10.1007/BF00948044)).
61. Grishin, Y.K., Bazhenov, D.V., Ustynyuk, Y.A. Mastikhin V.M. // *J. Struct. Chem.* 1987. Vol. 28. P. 850 ([https:// doi.org/10.1007/BF00745255](https://doi.org/10.1007/BF00745255)).
62. Grishin Y.K., Ustynyuk Y.A. // *J. Struct. Chem.* 1982. Vol. 23. P.801 (<https://doi.org/10.1007/BF00746209>).
63. Гришин Ю.К., Устынюк Ю.А., Углова Э.В. // *ЖОрХ*. 1987. Т. 23. С. 895 [Grishin, Y.K., Ustynyuk, Y.A.,

- Uglova E.V. // Russ. J. Org. Chem. 1987. Vol. 23. P. 895].
64. Гришин Ю.К., Рознятовский В.А., Торочешников В.Н., Устынюк Ю.А. // Металлоорганич. химия. 1991. Т. 4. С. 1067 [Grishin Yu.K., Roznyatovsky V.A., Torocheshnikov V.N., Ustynyuk Y.K. // Metalloorgan. Khim. 1991. Vol. 4. P. 1067].
65. Баженов Д.В., Гришин Ю.К., Устынюк Ю.А. Металлоорганич. химия. 1992. Т. 5. С. 297 [Bazhenov D.V., Grishin Y.K., Ustynyuk Y.A. // Metalloorgan. Khim. 1992. Vol. 5. P. 297].
66. Гришин Ю.К., Лещева И.Ф., Воеводская Т.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. С. 65 [Grishin Y.K., Lescheva I.F., Voevodskaya T.I. // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 1997. Vol. 38. P. 65].
67. Соломин А.А., Мстиславский В.И., Обухова Т.А., Гришин Ю.К., Устынюк Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. С. 394 [Solomin A.A., Mstislavskii V.I., Obukhova T.A., Grishin Yu.K., Ustynyuk Yu.A. // Vestn. Mosk. un-ta. Ser.2. Chemistry. 1984. Vol. 25. P. 394].
68. Гришин Ю.К., Соломин А.А., Устынюк Ю.А. // Металлоорганич. химия. 1989. Т.2. С. 404 [Grishin Y.K., Solomin A.A., Ustynyuk Yu.A. // Metallorgan. Khim. 1989. Vol. 2. P. 404].
69. Соломин А.А., Мстиславский В.И., Шахатуни А.Г., Устынюк Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. С. 78 [Solomin A.A., Mstislavskii V.I., Shakhatuni A.G., Ustynyuk Yu.A. // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 1984. Vol. 25. P. 78].
70. Sergeyev N.M., Sergeyeva N.D., Strelenko Yu.A., Raynes W.T. // Chem. Phys. Letters, 1997. Vol. 277. P. 142 ([https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00933-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00933-0)).
71. Sergeyev N.M., Sergeyeva N.D., Raynes W.T. // J. Magn. Res. 1999. Vol. 137. P. 311 (<https://doi.org/10.1006/jmre.1998.1682>).
72. Sergeyeva N.D., Jacobsen J.P., Sergeyev N.M. // Chem. Commun. 1998. P. 1355 (<https://doi.org/10.1039/A801819G>).
73. Sergeyev N.M., Sergeyeva N.D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4. P. 2994 (<https://doi.org/10.1039/B109568B>).
74. Sergeyeva N.D., Torocheshnikov V.N., Sergeyev N.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2010. Vol. 65. P. 98 (<https://doi.org/10.3103/S0027131410020082>).
75. Kilaj A., Gao H., Rösch D., Rivero U., Küpper J., Willitsch S. // Nat. Commun. 2018 Vol. 9. P. 2096 (<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04483-3>).
76. Ustynyuk Y.A., Gavrikov A.V., Sergeyev N.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8. P. 5181 (<https://doi.org/10.1039/B610125A>).
77. Golotvin S.S., Chertkov V.A. // Russ. Chem. Bull. 1997. Vol. 46. P. 423 (<https://doi.org/10.1007/BF02495389>).
78. Zubkov S.V., Golotvin S.S., Chertkov V.A. // Russ. Chem. Bull. 2002. Vol. 51. P. 1222 (<https://doi.org/10.1023/A:1020948412771>).
79. Cheshkov D.A., Sheberstov K.F., Sinitsyn D.O., Chertkov V.A. // Magn. Reson Chem. 2018. Vol. 56. P. 449 (<https://doi.org/10.1002/mrc.4689>).
80. Cheshkov D.A., Sheberstov K.F., Sinitsyn D.O., Chertkov V.A. // J. Magn. Resonance. 2016. Vol. 272. P. 10 (<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2016.08.012>).
81. Stanishevskiy V.V., Shestakova A.K., Chertkov V.A. // Rus. J. Org. Chem. 2023. Vol. 59. P. 1012 (<https://doi.org/10.1134/S107042802308002X>).
82. Shestakova A.K., Stanishevskiy V.V., Chertkov V.A. // Heterocycl. Compd. 2024. Vol. 60. P. 554 (<https://doi.org/10.1007/s10593-024-03375-3>).
83. Leshcheva I.F., Torocheshnikov V.N., Sergeyev N.M., Chertkov V.A., Khlopkov V.N. // J. Magn. Res. 1991. 94. 1 ([https://doi.org/10.1016/0022-2364\(91\)90290-A](https://doi.org/10.1016/0022-2364(91)90290-A)).
84. Sergeyev N.M. // Isotope Effects on Spin-Spin Coupling Constants: Experimental Evidence. In: Isotope Effects in NMR Spectroscopy. NMR Basic Principles and Progress. Berlin. 1990. Vol. 22. P. 31 (https://doi.org/10.1007/978-3-642-74835-6_2).
85. Borisenko A.A., Sergeev N.M., Ustynyuk Y.A. // Mol. Phys. 1971. Vol. 22. P. 715 (<https://doi.org/10.1080/00268977100102991>).
86. Grishin Y.K., Sergeyev N.M., Ustynyuk Y.A. // Mol. Phys. 1971. Vol. 22. P. 711 (<https://doi.org/10.1080/00268977100102981>).
87. Sergeev N.M., Sergeyeva N.M., Kobets L.F. // J. Struct. Chem. 28 (1987) 934 (<https://doi.org/10.1007/BF00745269>).
88. Roznyatovsky V.A., Sergeyev N.M., Chertkov V.A. // Magn. Reson. Chem. 1991. Vol. 29. P. 304 (<https://doi.org/10.1002/mrc.1260290404>).
89. Sergeyev N.M., Sergeyeva N.M., Raynes W.T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 485 (<https://doi.org/10.1039/c39940000485>).
90. Sergeyev N.M., Sergeyeva N.M., Raynes W.T. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 221. P. 385 ([https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00291-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00291-6)).
91. Uvarov V.A., Chertkov V.A., Sergeyev N.M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1994. P. 2375 (<https://doi.org/10.1039/P29940002375>).
92. Sergeyev N.M., Sergeyeva N.M., Raynes W.T. // Magn. Reson. Chem. 1988. Vol. 36. P. 255.
93. Torocheshnikov V.N., Sergeyev N.M. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 288. P. 809 ([https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00362-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00362-5)).
94. Raynes W.T., Grayson M., Sergeyev N.M., Sergeyeva N.D. // Chem. Phys. Letters. 1994. Vol. 226. P. 433 ([https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00781-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00781-0)).
95. Sergeyev N.M., Sandor P., Sergeyeva N.D., Raynes W.T. // J. Magn. Res. Ser. A, 1995. Vol. 115. P. 174 (<https://doi.org/10.1006/jmra.1995.1164>).
96. Raynes W.T., Sergeyev N.M., Sandor P., Crayson M. // Magn. Reson. Chem. 1997. Vol. 35. P. 141.
97. Strelenko Y.A., Sergeyev N.M. // J. Mol. Struct., 1996. Vol. 378. P. 61 ([https://doi.org/10.1016/0022-2860\(95\)09148-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)09148-3)).
98. Chertkov V.A., Sergeyev N.M. // J. Am. Chem.

- Soc. 1977. Vol. 99. P. 6750 (<https://doi.org/10.1021/ja00462a045>).
99. Katayev E.A., Ustynyuk Y.A., Sessler J.L. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250. P. 3004 (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.04.013>).
100. Katayev E.A., Sessler J.L., Ustynyuk Y.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2009. Vol. 58. P. 1785.
101. Sessler J.L., Katayev E.A., Pantos G.D, Ustynyuk Y.A. // *Chem. Commun.* 2004. P. 1276 (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.04.013>).
102. Sessler J.L., Katayev E.A., Pantos G.D, P., Reshetova M.D., Khrustalev V.N., Lynch V.M., Ustynyuk Y.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 11442 (<https://doi.org/10.1021/ja0522938>).
103. Katayev E.A., Boev N.V., Khrustalev V.N., Ustynyuk Y.A., Tananaev I.G. Sessler J.L. // *J. Org. Chem.*, 2007. Vol. 72. P. 2886 (<https://doi.org/10.1021/jo0624849>).
104. Katayev E.A., Pantos G.D, Reshetova M.D., Khrustalev V.N., Lynch V.M., Ustynyuk Y.A., Sessler J.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 7386 (<https://doi.org/10.1002/anie.200502393>).
105. Katayev E.A., Boev N.V., Myshkovskaya E., Khrustalev V.N., Ustynyuk Y.A. // *Chemistry-A. Eur. J.* 2008. Vol. 14. P. 9065 (<https://doi.org/10.1002/chem.200800860>).
106. Kolesnikov G.V., German K.E., Kirakosyan G., Tananaev I.G., Ustynyuk Y.A., Khrustalev V.N., Katayev E.A. // *Org. Biomol. Chem.* 2011. P. 7358 (<https://doi.org/10.1039/C1OB05873H>).
107. Ustynyuk Y.A., Zhokhova N.I., Sizova Z.A, Nenajdenko V.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. Vol. 508. P. 215759 (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215759>).
108. Martin M.L., Martin G.J. // *Deuterium NMR in the Study of Site-Specific Natural Isotope Fractionation (SNIF-NMR)*. In: *NMR. Basic Principles and Progress*. Berlin. 1990. Vol. 23. P. 1.
109. Martin G.J., Akoka S., Martin M.L. // *SNIF-NMR. Part 1: Principles*. In: *Modern Magnetic Resonance*. Springer. 2008. P. 1651 (https://doi.org/10.1007/1-4020-3910-7_185).
110. Рознятовский В.А., Гердов С.М., Гришин Ю.К., Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. С. 530 [Roznyatovsky, V.A., Gerdov, S.M., Grishin, Y.K., Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2003. Vol. 52. P.552 (<https://doi.org/10.1023/A:1023930000465>)].
111. Гердов С.М., Гришин Ю.К., Рознятовский В.А., Устынюк Ю.А., Кучин А.В., Алексеев И.Н., Фролова Л.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. С. 1222 [Gerdov, S.M., Grishin, Y.K., Roznyatovsky, V.A., Ustynyuk Yu. A., Kuchin A.V., Alekseev I.N., Frolova L.L. // *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54. P. 1258 (<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0391-4>)].
112. Гришин Ю.К., Глориезов И.П., Гердов С.М., Рознятовский В.А., Фролова Л.Л., Кучин А.В., Устынюк Ю.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. С. 1657 [Grishin, Y.K., Glorizov I.P., Gerdov S.M., Roznyatovsky V.A., Frolova L.L., Kuchin A.V., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 57. P. 1689 (<https://doi.org/10.1007/s11172-008-0223-4>)].
113. Коновалов А.И., Антипин И.С., Бурилов В.А., Маджидов Т.И., Курбангалиева А.Р. и др. // *ЖОрХ*. 2018. Т. 54. № 2. P. 161.
114. Стойкой И.И., Антипин И.С., Бурилов В.А., Маджидов Т.И., Курбангалиева А.Р., Ростовский Н.В. и др. // *ЖОрХ*. 2024. Т. 60. № 2-3. P. 170 (<https://10.31857/S0514749224020058>).

Информация об авторах

Юрий Александрович Устынюк – глав. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (yuriustynyuk@gmail.com);

Юрий Константинович Гришин – вед. научн. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (grishin@nmr.chem.msu.ru);

Виталий Александрович Рознятовский – ст. научн. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук (vit.rozn@nmr.chem.msu.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 21.11.2025;
одобрена после рецензирования 26.11.2025;
принята к публикации 25.01.2026.