

И. М. Скворцов

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 1-АЗАБИЦИКЛОВ

25*. СТЕРЕОХИМИЯ, ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПИРРОЛИЗИДИНОВЫХ СПИРТОВ

Обобщены данные ряда работ по разделению изомерных пирролизидиновых спиртов при помощи ГЖХ с использованием жидкой полярной неподвижной фазы. Показано, что порядок выхода изомеров из хроматографической колонки в значительной мере определяется конкуренцией межмолекулярных водородных связей (ВС), образующихся в системах сорбат–сорбент, и внутримолекулярных (ВМВС) в молекулах самих пирролизидиновых спиртов. Преимущество того или иного типа ВС зависит от стереохимии пирролизидиновых спиртов. Анализ геометрических условий образования ВМВС в исследуемых соединениях в совокупности с данными хроматографического разделения позволяет производить их конфигурационное отнесение. Кажущееся аномально низким время удерживания сильно напряженных 3-метил-5-оксипирролизидинов объяснено существованием последних преимущественно в *транс*-сочлененной конформации бикарбоната и благоприятными геометрическими условиями для образования в них ВМВС.

Ключевые слова: азабициклические соединения, пирролизидиновые спирты, ГЖХ, конфигурационное отнесение.

1. Газо-жидкостная хроматография и водородные связи

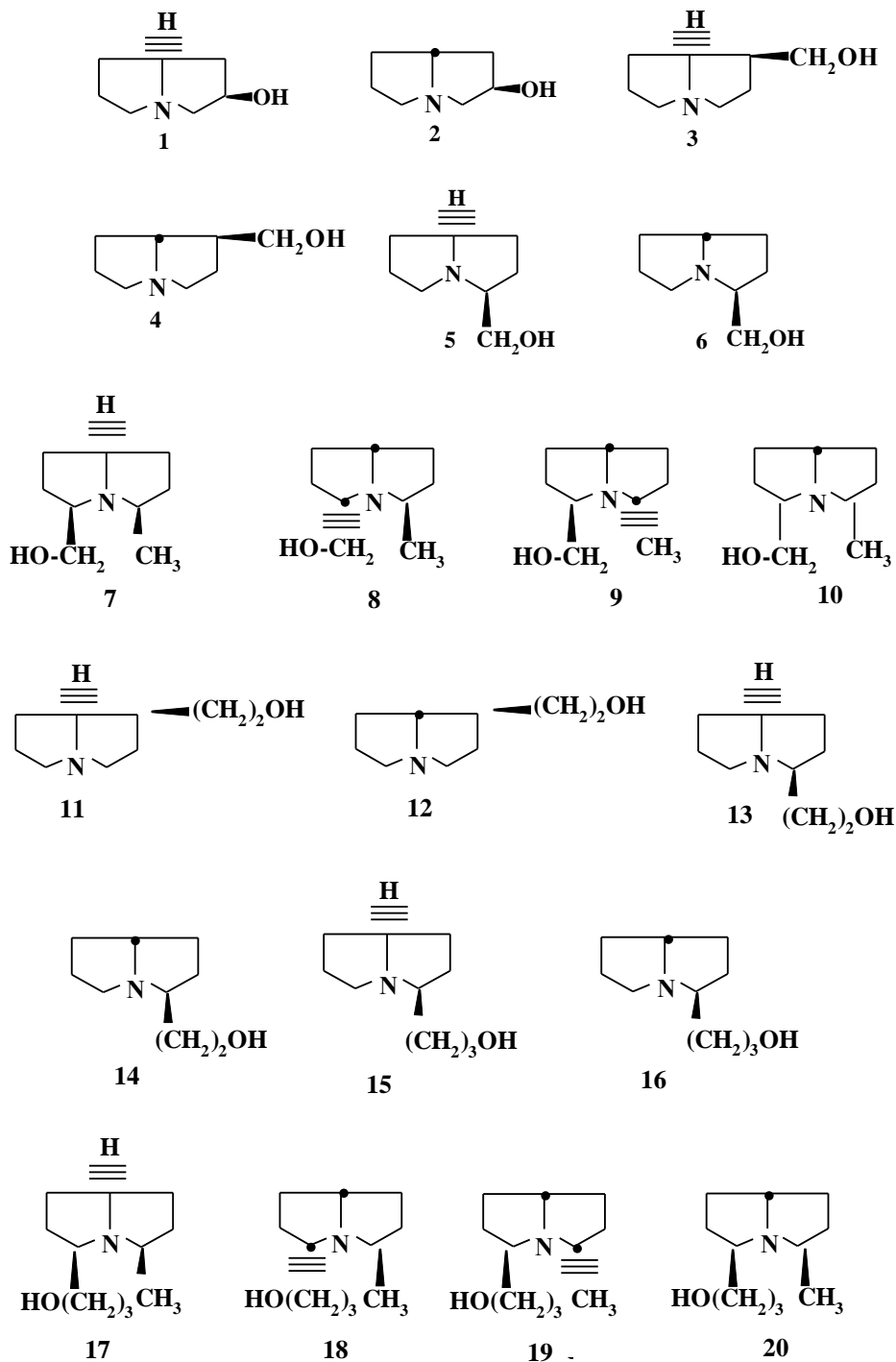
Первые опыты использования ГЖХ для решения стереохимических задач. Объект и задача исследования

Водородная связь (ВС) сорбата с неподвижной фазой является одним из важнейших факторов, определяющих время удерживания в ГЖХ [2–4]. Из сравнения геометрии молекул изомеров можно составить представление об относительной прочности их ВС с полярной неподвижной фазой и решить вопрос, какой из изомеров образует ВМВС, откуда легко объясняется порядок их выхода из колонки. Возможен и противоположный подход – из сравнения данных времени или объема удерживания и сравнительного анализа геометрии молекул изомеров, в частности, оценки геометрии водородного мостика можно провести их конфигурационное отнесение. Впервые ГЖХ для решения подобной стереохимической задачи была применена в 1959 г. при исследовании соединений ряда борнеола [5]. Авторы указанной работы считают, что метод ГЖХ может рассматриваться как важное дополнение к ИК спектроскопии в ходе изучения ВМВС.

* Сообщение 24 см. [1].

Позже плодотворность метода ГЖХ была продемонстрирована при анализе стереохимии индолизидиновых и хинолизидиновых спиртов [6, 7] и 2-оксипирролизидинов (**1** и **2**) [8]. Описаны также данные по ГЖХ 1-оксиметилпирролизидинов (**3** и **4**) [9].

В настоящей работе мы изучали поведение при ГЖХ изомерных пирролизидиновых спиртов **5** и **6** [10], **7–10** [10], **11–14** [11], **15** и **16** [12] и **17–20** [12].



Задача исследования заключалась в выявлении зависимости времени удерживания изомеров от их стереохимии и, в частности, от геометрических условий образования ВМВС или ММВС между молекулами аминоспиртов и жидкой полярной неподвижной фазой.

2. Геометрия водородной связи и ее влияние на удерживание соединения при ГЖХ на полярной неподвижной фазе

Рассмотрим в общем виде взаимодействие изомерных аминоспиртов **A** и **B** с полярной неподвижной фазой **C** (см. рис. 1). Изомер **A** имеет ВМВС, а изомер **B** по геометрическим условиям не может образовывать ВМВС.

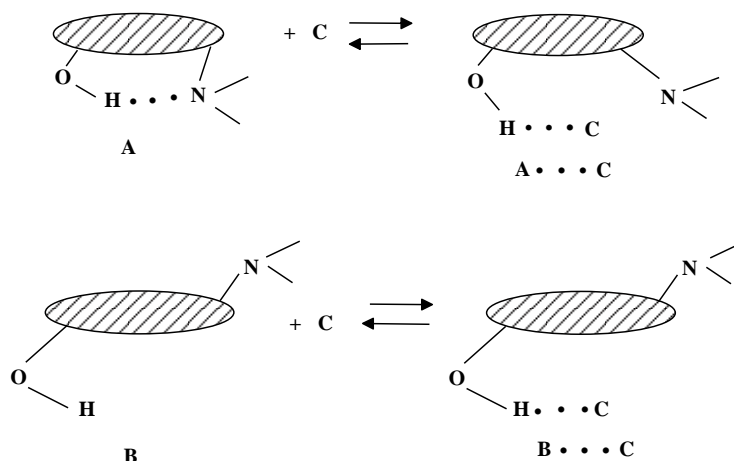


Рис. 1

Чем прочнее ВМВС в соединении **A**, тем слабее энергия его специфического взаимодействия с фазой **C** (за счет образования комплексов $A \cdots C$ с ММВС) и меньше время его удерживания [4]. Изомер **B** образует с молекулами фазы **C** комплексы $B \cdots C$ с ММВС и легко видеть, что энергия взаимодействия **A** с **C** ниже, чем **B** с **C**, так как в первом случае для образования ММВС необходимо затратить энергию на разрыв ВМВС [4].

Следует иметь в виду, что прочность ВМВС является функцией многих параметров: основности акцептора протонов, кислотности гидроксила [13, 14], а также геометрии водородного мостика [15].

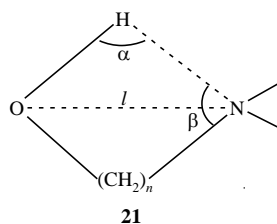


Рис. 2

При этом имеются в виду расстояние l между атомом-донором протонов (O) и атомом-акцептором протонов (например, N), а также угловые величины α и β , показанные в качестве примера для спиртов типа $HO(CH_2)_nN$ **21** (см. рис. 2) [15].

Чем ближе расположение атомов О, Н и N к линейному, тем прочнее ВМВС [15]. ММВС в кристаллическом состоянии имеет тенденцию образовываться в направлении неподеленных электронных пар [16]. Очевидно, что к ВМВС полностью приложима закономерность, найденная для ММВС: наиболее прочная связь образуется, когда направление ВС совпадает с направлением оси неподеленной электронной пары акцептора N [17].

Мы полагаем, что при описании геометрии водородного мостика более удобно пользоваться только двумя параметрами – расстоянием l и углом α , как это было сделано в работе [18]. Угол α образуется линией связи ОН и продолжением оси неподеленной электронной пары акцептора протонов. (Для одного из случаев аминокспиртов эти параметры показаны на рис. 2).

Различные варианты взаимного расположения (вне зависимости от l) гидроксильной группы и неподеленной электронной пары атома азота от наиболее благоприятного ($\alpha = 180^\circ$), через промежуточные ($180^\circ > \alpha \geq 0^\circ$) до случаев их противоположной направленности ($\alpha < 0^\circ$)*, ($\alpha = -180^\circ$), при которых ВМВС невозможна, иллюстрируются рис. 3–6.

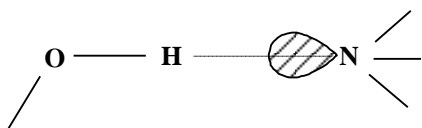


Рис. 3.

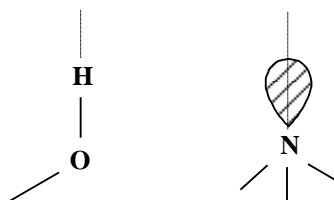


Рис. 4.

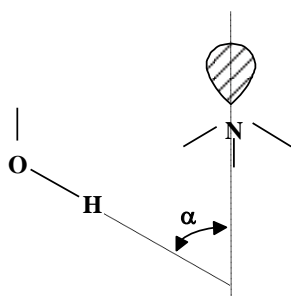


Рис. 5.

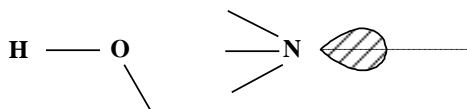


Рис. 6.

Что касается расстояния $O \cdots N$ (l), то оптимальное его значение составляет примерно 2.8 \AA [18, 19]. Увеличение этого расстояния приводит к ослаблению ВС.

Таким образом, изомеры типа **A** с ВМВС всегда будут выходить из колонки раньше, чем изомеры типа **B**, не образующие ВМВС. Оценка прочности ВМВС в ряду изомерных молекул типа **A** по начальным геометрическим условиям образования ВМВС позволяет предсказать порядок их выхода из колонки. С другой стороны, найдя на опыте порядок выхода изомеров и проанализировав на моделях геометрию их ВМВС, можно сделать суждение об их конфигурациях.

3. Конформации пирролизидиновых спиртов

Для пирролизидинового бицикла известны шесть основных конформаций: *цис*-сочлененная, раскрытая, полусложенная, сложенная *транс*-сочлененная и скрученная [20]. Для несимметрично замещенных пирролизидинов, например для 3-алкилпирролизидинов [21], число конформаций увеличивается, так как при этом существуют уже две полусложенные и две скрученные конформации. При анализе условий образования ВМВС в пирролизидиновых спиртах учитывались несвязанные взаимодействия и угловые напряжения в самом бицикле [21]. Энергетически невыгодные по несвязанным взаимодействиям и угловому напряжению сложенные и скрученные конформации не принимались во внимание, так как при образовании ВМВС они не получали дополнительной стабилизации по сравнению с другими.

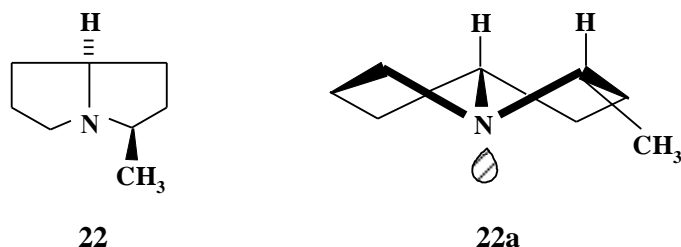
Сами геометрические параметры ВМВС α и l находились посредством измерения на молекулярных моделях. Эти измерения в связи с трудностями выбора оптимальных конформаций оксиэтильных и оксипропильных групп содержат некоторый элемент произвола. Тем не менее, как мы полагаем, они отражают порядок величин углов α и расстояний l и помогают сделать на качественном уровне суждения об относительной прочности ВМВС в изомерах или установить факт отсутствия таковой.

В одной из полусложенных конформаций пирролизидиновых спиртов геометрия ВМВС такая же, как и в раскрытой. Поэтому при измерении на моделях соединений из двух полусложенных конформаций берется та, в которой по сравнению с раскрытой меняется ориентация гидроксильной или оксиалкильной группы с псевдоэкваториальной на псевдоосиальную или наоборот.

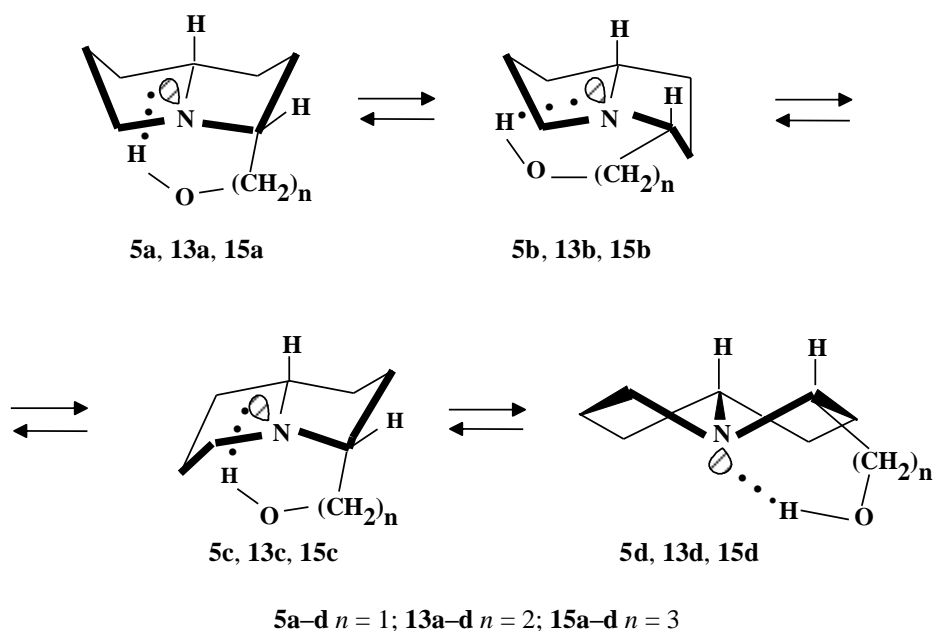
Замещенные пирролизидины, как известно, подразделены на ненапряженные, слабо- и сильнонапряженные [22–24]. Каждый из ненапряженных пирролизидиновых спиртов **6**, **10**, **12**, **14**, **16** и **20** рассматривался в раскрытой и полусложенной конформациях соответственно с псевдоэкваториальной и псевдоосиальной оксиалкильной группой.

Особое положение в конформационном анализе пирролизидинов занимают их 3-замещенные и 3,5-дизамещенные, так как в одном из изомеров в *цис*-сочлененных конформациях наблюдаются существенные несвязанные взаимодействия заместителя у третьего атома углерода с атомами водорода или другим заместителем у пятого углеродного атома. Напряжение от данных несвязанных взаимодействий снимается при инверсии атома азота и переходе бициклической системы в *транс*-сочлененную конформацию, имеющую однако сильное угловое. Особое положение в конформационном анализе пирролизидинов занимают их 3-замещенные и 3,5-дизамещенные, так как в одном из изомеров в *цис*-сочлененных конформациях наблюдаются существенные несвязанные взаимодействия заместителя у третьего атома углерода с атомами водорода или другим заместителем у пятого атома углерода. Напряжение от данных несвязанных взаимодействий снимается при инверсии атома азота и переходе бициклической системы в *транс*-сочлененную конформацию, имеющую однако сильное угловое напряжение [20, 21, 24].

Так, для слабо напряженного *цис*-3,8-Н-3-метилпирролизидина (**22**) в смеси равновесных конформаций обнаружена *транс*-сочлененная форма (**22a**) [22, 23, 25].



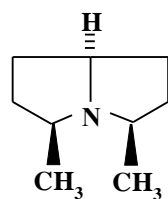
В связи с этим в случаях 3-оксиалкилпирролизидинов **5**, **13** и **15** измерения производились для раскрытых (**5a**, **13a** и **15a**), полусложенных (**5b**, **13b** и **15b**) и *транс*-сочлененных (**5d**, **13d** и **15d**) конформаций.



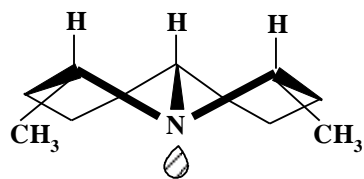
Конформации **5c**, **13c** и **15d** не учитывались, так как геометрия ВМВС у них такая же, как у конформаций соответственно **5a**, **13a** и **15a**.

В соединениях **1** и **3** заместители не находятся рядом с центрами инверсии (азотом) и радикальное изменение геометрии бицикла при переходе в *транс*-сочлененную форму существенно не ослабляет несвязанные взаимодействия. Данное обстоятельство исключает обсуждение их *транс*-сочлененных форм.

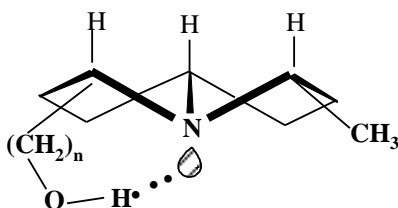
Сильно напряженные пирролизидиновые спирты **7** и **17** по аналогии с сильно напряженным *цис*-3,8-Н-*цис*-5,8-Н-3,5-диметилпирролизидином (**23**), для которого *транс*-сочлененная конформация (**23a**), доминирует не менее, чем на 95.8% [25], рассматривались только в *транс*-сочлененных формах **7a** и **17a**.



23



23a



7a, 17a

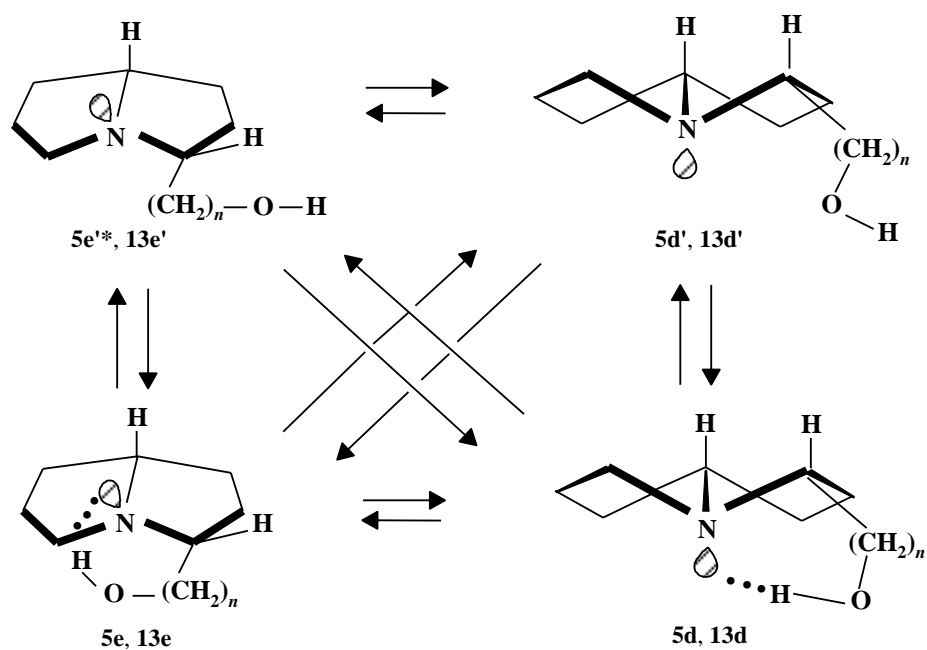
7a $n = 1$; 17a $n = 3$

4. Данные по ГЖХ пиirroлизидиновых спиртов и их связь со стереохимией оснований

В таблице приведены последовательности выхода при ГЖХ изомерных пиirroлизидиновых спиртов из колонки с полиэтиленгликолем (ПЭГ) 20 000 и начальные геометрические параметры α и l , измеренные на моделях. Кроме полученных нами данных в таблицу включены описанные в литературе результаты по ГЖХ аминоспиртов **1**, **2** [8] и **3**, **4** [9]. Основание **2** выходит из колонки раньше изомера **1**, и это согласуется с геометрическими параметрами, указывающими, что соединение **2** предпочтительнее в отношении образования ВМВС, чем соединение **1**. Существование ВМВС в аминоспирте **2** подтверждается данными ИК спектров [8]. То же относится и к паре изомеров **3** и **4** [9].

Сравнение геометрии водородного мостика различных конформаций оснований **5** и **6** показывает, что в первом условия для образования ВМВС хуже, чем во втором. Следует отметить, однако, что в *транс*-сочлененной конформации **5d** геометрические условия для образования ВМВС близки к таковым в соединении **6**. ВМВС в *транс*-сочлененной конформации **5d**, очевидно, является фактором, стабилизирующим эту конформацию, поэтому конформационное равновесие $(5e \rightleftharpoons 5e') \rightleftharpoons (5d \rightleftharpoons 5d')$ будет в большей степени сдвинуто в правую сторону, чем аналогичное конформационное равновесие для основания **22** [22, 23, 25].

Переход от *цис*-сочлененных конформаций **5e** и **5e'** соединения **5** к конформациям **5d** и **5d'** радикально меняет геометрию пиirroлизидиновой системы и уменьшает дипольный момент бицикла [26].



5d', 5e, 5e' $n = 1$; 13d', 13e, 13e' $n = 2$

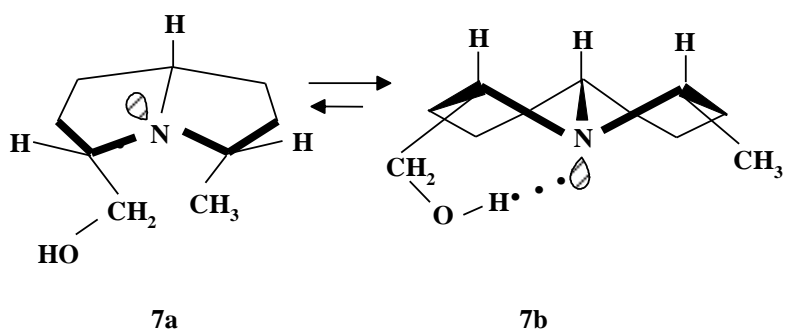
В результате появляется отрицательный вклад во время удерживания изомера **5** от разницы неспецифических взаимодействий с неподвижной фазой систем с *цис*- и *транс*-сочленением колец, уменьшающий это время. В совокупности данные факторы могли бы обеспечить меньшее время выхода изомера **5**, если бы он был преимущественно *транс*-сочлененным. Наблюдаемый порядок выхода изомеров показывает, что *транс*-сочлененная форма соединения **5** не является доминирующей. Этот факт подтверждается отсутствием выраженного больмановского поглощения в ИК спектрах соединения **5**, характерного для преимущественно *транс*-сочлененных аминспиртов **7** и **17** [12, 24].

Вследствие того, что соединение **5** представляет собой равновесную смесь *цис*- и *транс*-сочлененных конформаций, происходит усреднение геометрических параметров ВМВС по трем приведенным в таблице конформациям до $\alpha < 85^\circ$ и $2.7 \text{ \AA} < l < 2.9 \text{ \AA}$. Таким образом, соединение **6** образует более прочную ММВС с ПЭГ 20 000, чем основание **5**, и это обстоятельство определяет наблюдаемый порядок выхода изомеров.

Если бы не было *цис-транс*-конверсии пирролизинового бицикла и соединения **7–10** существовали в *цис*-сочлененных формах, то тогда они выходили бы из колонки в последовательности **10, 9, 8, 7**, определяемой

* Для простоты формулами типа **5e'** и **13e'** изображается все семейство *цис*-сочлененных конформаций **5a–5c** [20].

исходной геометрией ВМВС и факторами конфигурационного различия при атоме $C_{(3)}$. В действительности же изомеры покидают колонку в ином порядке – **7**, **10**, **9**, **8**. Наибольшая летучесть основания **7** обусловлена тем, что это соединение вследствие очень сильных несвязанных взаимодействий в *цис*-сочлененных конформациях (**7a**) аналогично сильно напряженному основанию **23** [20–22, 24–27] существует преимущественно в *транс*-сочлененной форме **7b**.



Конформация **7b** к тому же дополнительно стабилизируется за счет образования ВМВС. Поскольку по моделям исходная геометрия ВМВС соединений **7** и **10** близка, а тип сочленения бицикла различен, то очевидно, что при рассмотрении порядка выхода изомеров из колонки следует учитывать иные факторы, оказывающие более слабое, по сравнению с ВС, влияние на удерживание сорбата в колонке. В работе [26] показано, что более низкий дипольный момент и больший молекулярный объем *транс*-сочлененных пирролизиديнов обуславливает их более слабую связь с неподвижной фазой, чем у *цис*-сочлененных оснований. Таким образом, становится понятным различие удерживания в колонке изомеров **7** и **10**.

Как видно из таблицы, соединения **9** и **10** имеют одну геометрию ВМВС, и их деление обусловлено конфигурационным различием при атоме $C_{(3)}$, как это имеет место у эпимерных 3-алкилпирролизиديнов [26]. Порядок выхода из колонки изомеров **8** и **9** аналогичен порядку выхода соединений **5** и **6** и интерпретируется аналогично рассмотренному выше для последней пары.

Значительный интерес представляет случай разделения смеси четырех изомеров – 1-(2'-оксиэтил)-(**11**, **12**) и 3-(2'-оксиэтил)пирролизидинов (**13**, **14**). При обсуждении данных, представленных в таблице, необходимо иметь в виду, что соединение **13** можно рассматривать как производное основания **22**, для которого, как сказано выше, в равновесной смеси конформаций зафиксировано присутствие *транс*-сочлененной формы **22a** [21–23]. Следовательно, для основания **13** также должна реализовываться конформационная гетерогенность по типу сочленения колец ($13e' \rightleftharpoons 13e$) \rightleftharpoons ($13d' \rightleftharpoons 13d$). Более того, как видно из таблицы, геометрические условия для образо-

вания ВМВС в *транс*-сочлененной конформации **13d** лучше, чем в *цис*-сочлененных, что приводит к некоторой дополнительной стабилизации конформации **13d** по сравнению с *транс*-сочлененной формой **22a** соединения **22**. Исходя из приведенного рассуждения, мы можем считать, что доля *транс*-сочлененной конформации в смеси равновесных конформаций аминспирта **13** выше, чем у гомолога пирролизидина **22**. Не зная положения конформационного равновесия соединения **13**, нельзя по данным измерения исходных геометрических параметров ВМВС на моделях молекул решить, в какой последовательности будут выходить из колонки изомеры **12** и **13**. Найденный экспериментально (с использованием бинарной смеси **13** и **14** и смеси всех четырех изомеров **11–14**) порядок выхода изомеров **12** и **13** указывает на то, что усредненное по всем конформациям значение энергии ВМВС в соединении **13** выше, чем в соединении **12**. Последним из четырех рассматриваемых изомеров **11–14** колонку с ПЭГ 20 000 покидает соединение **11**, по данным анализа, моделей не образующее вовсе, либо образующее крайне слабую ВМВС (в полусложенной конформации $\alpha = 40^\circ$, $l = 4.8 \text{ \AA}$) и поэтому имеющее наиболее сильную ММВС с неподвижной фазой.

Как известно, при прочих равных условиях соединения с большим значением $\Delta\nu_{\text{ОН}}$, определяемым из ИК спектров, имеют более прочную ВС [15, 19]. Порядок выхода изомеров **15** и **16** хорошо коррелирует с относительной прочностью ВМВС в этих соединениях, определяемой по значениям $\Delta\nu_{\text{ОН}}$. Второе соединение имеет большую величину $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ 495, чем первое – $\Delta\nu_{\text{ОН}} 457\text{см}^{-1}$ [12]. Соответственно, как видно из таблицы, основание **16** имеет более благоприятную геометрию для образования ВМВС и более прочную ВМВС и выходит из колонки раньше, чем аминспирт **15**.

Интерпретация данных по удерживанию в колонке изомеров **17–20** проводится аналогично приведенному выше для соединений **7–10**. Отдельного комментария требует кажущееся противоречие между порядком выхода изомеров **17** и **20** и значением их $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ соответственно 465 и 500 см^{-1} , свидетельствующие о несколько более прочной ВМВС во втором случае. Однако необходимо принять во внимание, что основание **17** относится к сильно напряженным пирролизидинам и по аналогии с соединением **23** оно должно существовать преимущественно в *транс*-сочлененной форме **17a**, что подтверждается методами ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{13}C [12].

Что касается самого различия величины $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ рассматриваемых изомеров при близости исходной геометрии их ВВС, то следует иметь в виду, что в преимущественно *транс*-сочлененных пирролизидинах азот имеет более низкую основность, чем в *цис*-сочлененных основаниях [27] и, следовательно, аналогично другим аминспиртам [13] должен иметь меньшее значение $\Delta\nu_{\text{ОН}}$. Таким образом, порядок выхода изомеров **17** и **20** при близости их исходных параметров ВМВС и $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ определяется как и в случае 3-метил-5-оксиметилпирролизидинов **7** и **10** факторами, связанными с принципиальным различием геометрии бицикла.

Пирролизидиновые спирты, геометрические параметры ВМIS по измерениям на моделях и последовательность выхода изомеров из колонки с полиэтиленгликолем 20 000 при ГЖХ

Группа изомеров	Соединение (изомеры приведены в порядке их выхода из колонки)	Конформация	Угол α , град.*	Расстояние N...O (<i>l</i>), Å*
1, 2	2	Раскрытая	33	3.2
	1	Полусложенная	<0	3.8
3, 4 **	4	Раскрытая	69	3.8
		Полусложенная	82	3.2
	3	Раскрытая	<0	4.9
		Полусложенная	<0	4.8
5, 6	6	Раскрытая	99	2.6
		Полусложенная	100	2.6
	5	Раскрытая	~10	2.9
		Полусложенная	36	2.9
7–10	7	<i>транс</i> -Сочлененная	85	2.7
		Раскрытая	99	2.6
	10	Полусложенная	100	2.6
		Раскрытая	99	2.6
	9	Полусложенная	100	2.6
		Раскрытая	~10	2.9
11–14	14	Раскрытая	140	2.5
		Полусложенная	133	2.4
	13	Раскрытая	75	2.9
		Полусложенная	80	3.5
	12	<i>транс</i> -Сочлененная	125	2.7
		Раскрытая	110	3.4
	11	Полусложенная	112	2.6
		Раскрытая	0 или <0 ***	4.0
15, 16	16	Раскрытая	170	2.3
		Полусложенная	170	1.9
	15	Раскрытая	100	2.7
		Полусложенная	140	2.4
	<i>транс</i> -Сочлененная	180	2.1	
17–20	17	<i>транс</i> -Сочлененная	180	2.1
		Раскрытая	170	2.3
	20	Полусложенная	170	1.9
		Раскрытая	170	2.3
	19	Полусложенная	170	1.9
		Раскрытая	100	2.7
18	Полусложенная	140	2.4	

* Точность измерения углов α и расстояний *l* на моделях молекул соединений **1–14** составляет соответственно $\pm 5^\circ$ и ± 0.2 Å, а для моделей молекул соединений **15–20** – $\pm 10^\circ$ и ± 0.3 Å.

** При ГЖХ в качестве полярной неподвижной фазы использовался полипропиленгликоль–адипинат (реоплекс 400) [9].

*** В зависимости от конформации группы (CH₂)₂ОН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пирролизидиновых спиртов **5–20**, условия их хроматографирования, регистрации ИК спектров и спектров ЯМР ^{13}C описаны в работах [10–12]. Данные по порядку выхода из колонки при ГЖХ изомерных пар **1, 2** и **3, 4** взяты из работ [8, 9] соответственно.

Измерения геометрических параметров ВМВС производились на моделях Framework Molecular Models (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs). Во фрагменте $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ устанавливалась *gouh*-конформация, а во фрагменте $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ – *gouh-gouh*. Ось неподеленной электронной пары атома азота и линия связи $\text{O}-\text{H}$ располагались в одной плоскости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. М. Скворцов, Л. Н. Астахова, *ХГС*, 1489 (1987).
2. Г. Ротцше, М. Гофман, в кн. *Руководство по газовой хроматографии*, под ред. А. А. Жуховицкого, Мир, Москва, 1969, 176.
3. Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли, *Введение в газовую хроматографию*, Мир, Москва, 1970, 277.
4. И. М. Скворцов, *Журн. физ. химии*, **72**, 340 (1998).
5. С. Н. De Puy, P. R. Story, *Tetrahedron Lett.*, No. 6, 20 (1959).
6. C. P. Rader, R. L. Young, H. S. Aaron, *J. Org. Chem.*, **30**, 1536 (1965).
7. H. S. Aaron, G. E. Wicks, C. P. Rader, *J. Org. Chem.*, **29**, 2248 (1964).
8. H. S. Aaron, C. P. Rader, G. E. Wicks, *J. Org. Chem.*, **31**, 3502 (1966).
9. O. Červinka, K. Pelz, I. Jirkovský, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **26**, 3116 (1961).
10. И. М. Скворцов, С. А. Колесников, *ХГС*, 484 (1976).
11. И. М. Скворцов, В. М. Левин, *ХГС*, 947 (1973).
12. И. М. Скворцов, Л. Н. Астахова, И. Я. Евтушенко, Е. В. Чеславская, С. Н. Кузьмин, С. П. Воронин, *ХГС*, 63 (1980).
13. Н. И. Шергина, Т. В. Кашик, Э. И. Косицина, З. Т. Дмитриева, Б. А. Трофимов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2703 (1969).
14. К. И. Петров, М. Г. Зайцева, А. М. Кулиев, М. А. Аллахвердиев, Е. Я. Борисова, Е. М. Черкасова, *ЖОХ*, **45**, 618 (1975).
15. М. Тичи, в кн. *Успехи органической химии*, под ред. И. Л. Кнунянца, Мир, Москва, 1968, **5**, 117.
16. R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5761 (1983).
17. W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **23**, 26 (1955).
18. K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6480 (1955).
19. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, в кн. *Водородная связь*, под ред. В. М. Чулановского, Мир, Москва, 1964, 462.
20. И. М. Скворцов, *Успехи химии*, **48**, 481 (1979).
21. Ю. А. Пентин, И. М. Скворцов, Тран Суан Хоань, И. В. Антипова, в сб. *Спектры и строение молекул*, под ред. Я. И. Герасимова, П. А. Акишина, Изд-во МГУ, Москва, 1980, 108.
22. И. М. Скворцов, И. В. Антипова, *ЖОрХ*, **15**, 868 (1979).
23. I. M. Skvortsov, J. A. Elvidge, *J. Chem. Soc. (B)*, 1589 (1968).
24. И. М. Скворцов, Дис. докт. хим. наук, Саратов, 1989.
25. О. А. Субботин, И. М. Скворцов, *ХГС*, 1638 (1985).
26. И. М. Скворцов, И. В. Антипова, *ХГС*, 58 (1979).
27. И. В. Антипова, В. В. Негребецкий, И. М. Скворцов, *ХГС*, 39 (1982).

Саратовский государственный аграрный
университет им. Н. И. Вавилова,
Саратов 410005, Россия
e-mail: savmb@ssu.runnet.ru

Поступило в редакцию 06.06.2000