



А.В. Агапов

**ЖИЗНЬ В НАУКЕ
И НАУКА ЖИЗНИ**

А.В. АГАНОВ

**ЖИЗНЬ В НАУКЕ
И НАУКА ЖИЗНИ**

Магнитный резонанс и его люди



КАЗАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
2013

УДК 53(092)

ББК 22.3г

A23

Редактор –
проф. Н.М. Сергеев

Аганов А.В.

A23 Жизнь в науке и наука жизни. Магнитный резонанс и его люди / А.В.Аганов. – Казань.: Казан. ун-т, 2013. – 354 с.

Книга носит автобиографический характер и включает в себя хронологию жизни автора в контексте зарождения ядерного магнитного резонанса и последующих этапов работы в этой области, результаты структурно-динамических исследований, выполненных совместно с учителем Ю.Ю. Самитовым, коллегами и учениками, и воспоминания об известных ученых, с которыми автора связывали и связывают длительные отношения. Книга снабжена биографическим справочником и фотографиями.

Адресована широкому кругу читателей из мира магнитного резонанса.

УДК 53(092)

ББК 22.3г

© Аганов А.В., 2013

© Казанский университет, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора. <i>А.В. Аганов и Казанская школа магнитного резонанса</i>	8
Предисловие автора	12
Вместо введения. <i>Немного о себе, или как я оказался в университете</i>	14
Глава 1. Этапы научной деятельности	21
1960 – 1969 гг.	
Как и почему дорога привела в спектроскопию ЯМР высокого разрешения	22
Ядерный магнитно-резонансный спектрометр высокого разрешения (статья Самитов Ю.Ю., Аганов А.В., Виноградов Л.И., ПТЭ).....	36
1970 – 1986 гг.	
Постигаем «Динамический ЯМР». Прологомены.....	39
Новые аспекты приложения ЯМР к исследованию процессов химического обмена (статья Аганов А.В., Клочков В.В., Самитов Ю.Ю., Успехи химии).....	48
I. Введение	48
II. ЯМР в системах с химическим обменом. Вопросы анализа полной формы линии	49
1. Основные положения теории. Многопараметровый обмен. Затруднения и границы применимости	49
2. Источники ошибок. Фактор среды. Вопросы интерпретации активационных параметров ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger	56
3. Экспериментальные исследования многопараметрового химического обмена.....	67
III. Специальные методы	76
1. АПФЛ ядер, отличных от ^1H	76
2. Кинетические исследования в экстремальных условиях. Газы. Жидкости при высоких давлениях.....	79
3. Частные методики	83
4. Релаксационные методы	84
Литература.....	86

1987 – 2012 гг.

И снова – поиски «себя» 101

Глава 2. ЯМР высокого разрешения в структурно-динамических исследованиях..... 133

1. Введение 134

1.1. ЯМР высокого разрешения. Магнитно-резонансные параметры 135

2. Создание и развитие в СССР экспериментальной базы ЯМР спектроскопии начального периода 1950 – 1960 гг. 136

2.1. Спектрометры ЯМР КГУ-1, 2, 3... 137

2.2. Модификация спектрометров HA-100D «Вариан» (США) и WH-90 «Брукер» (Германия) 140

3. Развитие квантово-химических методов интерпретации магнитно-резонансных параметров сложных молекулярных систем в спектроскопии ЯМР..... 142

3.1. Состояние теории магнитного экранирования и спин-спинового взаимодействия к началу 60-х годов..... 143

3.2. Применение квантово-химических методов вычисления констант ядерного магнитного экранирования и КССВ для интерпретации спектров ЯМР сложных молекул 145

3.3. Теоретические расчеты констант спин-спинового взаимодействия. Эмпирические корреляции КССВ – структура 146

3.4. Развитие вариационных методов в теории ядерного магнитного экранирования 148

3.5. Вклады магнитно-анизотропных групп в экранирование с использованием волновых функций локализованных молекулярных фрагментов. Диаграммы линий изоэкранирования .. 150

3.6. К теории влияния электрического поля на константу ЯМЭ 152

3.7. Изучение влияния нековалентных взаимодействий на константы ЯМЭ и зарядовое распределение молекулярной системы..... 153

3.8. Теоретическая интерпретация спектров ЯМР ^1H и ^{13}C молекулярных систем в растворе и в твердой фазе..... 155

4. Спектроскопия ЯМР в системах с химическим обменом 157

4.1. Ограничения метода одномерного ДЯМР в исследованиях систем со сложным химическим обменом и способы их

преодоления. Возможности двумерной ЯМР обменной спектроскопии	157
4.2. ДЯМР ^1H и ^{13}C семичленных 1,3,2-диоксагетероциклов с планарным фрагментом в кольце и атомами P^{III} , P^{IV} , As^{III} , Sb^{III} , Se , S во втором положении и некоторых шестичленных гетероаналогов.....	162
4.3. ДЯМР карбо- и гетероциклов среднего размера	165
4.4. Молекулярная динамика структур, включающих атомы P^{V} , Sb^{V} , Sn^{VI}	170
4.4.1. Стереодинамика и таутомерия моноциклических фосфоранов.....	170
4.4.2. Перегруппировки в димерах пентаалкоксисурьмы	172
4.4.3. Динамика внутримолекулярных перегруппировок связей гексакоординированного атома олова в комплексах L_2SnCl_4	173
4.5. Структура и динамика молекул в газах, в жидкой (растворы) и твердой фазах	174
4.5.1. Псевдоэффекты растворителя в ДЯМР	176
4.5.2. Конформация стереонежестких молекул в молекулярных кристаллах	180
4.6. Развитие и использование методов двумерной обменной ЯМР спектроскопии для определения пространственного строения органических молекул в растворах	182
4.6.1. Оптимальный подход к определению межпротонных расстояний в молекулах.....	182
4.6.2. Разделение вкладов кросс-релаксации и химического обмена в 2D NOESY спектрах для системы двух спинов в отсутствие и при наличии скалярного спин-спинового взаимодействия	185
4.7. Исследование наноразмерных соединений медико-биологического назначения.....	188
4.7.1. Использование остаточного диполь-дипольного взаимодействия в ЯМР исследованиях пространственного строения наноразмерных соединений.....	188
4.7.2. Структура олигопептидов в растворе и в комплексе с модельными мембранами.....	189
4.7.3. Изучение других объектов медико-биологического назначения	196

5. Структура однокомпонентных гетероциклических систем малого и среднего размера по данным 1D/2D корреляционных ЯМР методов и квантово-химических расчетов ХС	199
5.1. «Прямое» определение структуры ряда насыщенных природных систем, перспективных ноотропных препаратов.....	199
5.2. «Прямое» определение факта и характера присоединения аддукта к фуллерену	201
5.3. «Прямое» определение места протонирования и таутомерия производных тиопиримидинов.....	202
5.4. Возможности и ограничения совместного использования экспериментальных и теоретических методов ЯМР в структурном анализе гетероциклических систем.....	203
5.5. Определение абсолютной конфигурации методом ЯМР. Метод хиральных дериватизирующих реагентов	205
5.6. 1D DPFGSE метод измерения слабых ЯЭО. Анализ изомерной структуры некоторых природных соединений, перспективных регуляторов роста растений	206
6. Структура ансамблей на основе молекулярных фрагментов, предорганизованных гибкими спейсерами и/или нековалентными взаимодействиями	207
6.1. Конформационный анализ ряда макроциклических производных ароматических и гетероароматических систем	208
6.2. Зависимость структуры ряда макроциклических производных нуклеиновых оснований от рН-среды.....	209
6.3. Структура межмолекулярных диастереомерных комплексов и абсолютная конфигурация.....	211
6.4. Самоассоциация производных хинолина в растворах. Необычная зависимость константы ассоциации от концентрации ...	212
6.5. Супрамолекулярные системы на основе амфифильных соединений	212
6.6. Модели электрохимически контролируемых молекулярных машин.....	213
7. Заключение	216
Глава 3. Воспоминания.	217
Встреча с Р. Эрнстом	218
Ю.Ю. Самитов – путь в науке	224
Б.А. Арбузов: у истоков ЯМР.....	237

Памяти С.А. Альтшулера.....	242
Казанский след А.М. Фридмана.....	249
Вместо эпилога. « <i>Что успели, что успели, что успели сделать...</i> » .	252
Из семейной хроники.....	260
Основной список литературы.....	264
Биографический справочник.....	287
Комментарии.....	331
Алфавитный указатель.....	347

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

А.В. Аганов и Казанская школа магнитного резонанса

Альберт Варганович Аганов является продолжателем славных научных традиций. Во всем мире хорошо известна Казанская школа физиков, давшая науке такое важное направление, как «Магнитный резонанс». В 40-х годах прошлого столетия это был электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), открытый Е.К. Завойским^{∞*} в тяжелейшее время Второй мировой войны, когда значительная часть России (тогда части СССР – Союза Советских Социалистических Республик) была оккупирована гитлеровской Германией. Уму непостижимо – как в условиях голода, холода, отсутствия необходимых материалов (вплоть до электрических проводов) Евгений Константинович пришел к этому великому открытию. Так уж сложилась дальнейшая судьба Е.К. Завойского, что он был в начале 1950-х годов переведен в Москву для усиления команды, которая под руководством Л.П. Берия[∞] занималась разработкой ядерного оружия и ядерной энергетики. И когда в 1952 г. Нобелевский комитет рассматривал вопрос о присуждении премии по физике за открытие ядерного магнитного резонанса (ЯМР) двум американским физикам Ф. Блоху и Э. Парселлу^{(1)**}, естественно, возникал вопрос о Е.К. Завойском как первооткрывателе магнитного резонанса.

Но правила присуждения Нобелевских премий достаточно строги: (1) – к моменту присуждения премии кандидат должен быть жив и (2) – он должен продолжать работать в той области науки, за которую предполагается вручить премию. Е.К. Завойский тогда уже работал в другом направлении и, что самое удручающее, в совершенно секретной области, и он фактически как бы исчез из науки. Е.К. Завойский покинул Казань, но возникла Школа. Известная во всем мире (не только в России) – Казанская школа магнитного резонанса. В числе первых продолжателей был С.А. Альтшулер[∞], а также А.И. Ривкинд[∞]. Потом появился Ю.Ю. Самитов[∞] – человек замечательной настойчивости и таланта. Возникли группы теоретиков и экспериментаторов – известных во всем мире ученых Б.И. Кочелаева[∞], М.М. Зарипова[∞], А.И. Маклакова[∞], (сегодня этой группой руководит В.Д. Скирда[∞]), М.А. Теплова, возглавляемая в настоящее время М.С. Тагировым, и другие. В группе Ю.Ю. Самитова

* ∞ – см. биографический справочник.

** (№) – см. комментарии.

появился Альберт Аганов. Сначала как студент, потом как аспирант и далее как сотрудник.

Поэтому ясно видится такая линия – Завойский, Альтшулер, Самитов и его школа ЯМР спектроскопии высокого разрешения, сегодня возглавляемая Агановым. А это – различные конференции в этой области, молодежные школы, научные семинары, внимание приборостроительных фирм, поддержка Ассоциации ЯМР, внедрение ЯМР в медицину (в частности, организация специальности – медицинская физика). Но все это – лишь промежуточный этап. Главное в школе А.В. Аганова – перспективы для дальнейшего прогресса. Выросли известные доктора наук – Р.М. Аминова, В.В. Клочков, Ш.К. Латыпов, К.А. Ильясов. Эти люди хорошо контролируют основные области ядерного магнитного резонанса – теорию спектральных параметров, технику эксперимента, применения в химии, биологии и медицине. В последние годы особое внимание уделяется развитию методик магнитно-резонансной томографии – МРТ. И теперь становится очевидным – ближайшее продолжение обеспечено. Нет, это не означает, что все – конец, и можно спокойно уйти на пенсию. Наоборот, если правильно рассчитаны ближайшие пути, то есть надежда, что и последующие шаги будут сделаны в правильном направлении. И не обязательно нами, а нашими учениками, теми, кто сейчас только готовится к выполнению этой задачи.

Я знаком с А. Агановым, наверное, с 1964 года, когда в НИФХИ им. В.Л. Карпова проводилась некая конференция по применению ЯМР и ЭПР в химии, то есть это было почти 50 лет тому назад. Я, аспирант Московского физтеха, будущий сотрудник НИФХИ им. В.Л. Карпова, встречаюсь с Ю.Ю. Самитовым и А.В. Агановым из Казани. В силу некоторых обстоятельств я лишаяюсь своего научного руководителя.

Когда стало понятно, что можно защищать диссертацию в Казани на физфаке, состоялась моя поездка в Казань к Самитову. Оппонентами любезно согласились быть сам Ю.Ю. Самитов и проф. А.И. Ривкинд. С той поры лежит у меня в письменном столе на самом дне стеклянная пластинка размером 40 × 60 мм – для показа картинок на эпидиаскопе, – а ведь была такая специальная техника. Ривкинд был глуховат, и мне приходилось говорить очень громко. Но все прошло прекрасно.

Алик был и остается лучшим другом моей семьи. Все мои дети его знают, и их близкие, и близкие близких. Он всегда шумит, много говорит (но и слушает внимательно). Он быстро запоминается по

активности, по напору, по желаниям. Но вспыльчивость и неумность в нем сочетаются с душевной щедростью и благородством.

Говорят, если человек талантлив, то он талантлив во всем. Так и с А.В. Агановым. Талантливый ученый, талантливый педагог, умелый администратор, одаренный руководитель. А также замечательный водитель, способный мастерской (плотник, столяр, банщик, косарь), охотник, рыбак. И еще – спортсмен, строитель, писатель и т.д. Конечно, у предельно талантливых людей всегда есть какая-то «сумасшедшинка» – в глазах, речах, поступках. Наверное, это могло бы быть и у А.В. Аганова. Но сдерживается, борется с собой, не допускает. В своем предисловии Альберт упоминает, что инициатором создания такой книги, которую вы сейчас держите в руках, был я. Конечно, это сильное преувеличение. Возможно, что-то такое я сказал, посетовал, будучи чем-то недовольным после моего юбилея. Но, главное, эти мои сетования упали на благодатную почву, что сразу отразилось в стойком желании автора такое произведение создать.

Интенсивная переписка по поводу содержания книги продолжалась около двух лет. Архив разных вариантов насчитывает гигабайты информации. Десятки вариантов одного и того же отрывка, ну, как у Льва Николаевича Толстого – десять телег рукописей. Правда, может быть «Войны и мира» не получилось, но высветилась неординарная личность.

Когда вспоминаешь или думаешь о каком-то человеке, в памяти всплывают отдельные эпизоды, которые показывают истинную сущность личности, главное в человеке...

Вот некоторые, наиболее яркие мои воспоминания. Весна 1973 года. А.В. Аганов собирается приехать на трехмесячную стажировку в Москву. У нас дома, на Варшавском шоссе полулежит на диване и мечтательно говорит: «Есть у меня мечта – Динамический ЯМР в газовой фазе – интересно!». Но ЯМР в газовой фазе был сделан на Западе раньше, обидно. 1990 год. Альберт делится со мной и Ю.А. Устынюком^о своими планами о возможной позиции декана физфака КГУ. Мы всячески ободряем и советуем бороться. На самом деле, более энергичного, самостоятельно мыслящего, умеющего принимать быстрые и часто единственно правильные решения я не знаю. Это руководитель от Бога. Но вот что будет с наукой? Боюсь думать всерьез – ведь ничего просто, бесплатно не дается, придется заплатить. Не будет ли плата излишней?

Еще эпизод – ранняя, снежная и холодная весна 2000 года, я в Казани на конференции, день отъезда, ужинаем у него дома на

Толстого, где-то у р. Казанки. Аганов предлагает продемонстрировать возможности машины – армейского УАЗика, для чего надо было проехать на вокзал по более длинной нижней дороге вдоль р. Казанки, далее вверх по ложбинке между центральным кладбищем и парком культуры и отдыха. Как вскоре выяснилось, и дороги-то нет, поскольку ее от снега не чистили, вместо нее – глубокие разбитые колеи, заполненные талой водой. В какой-то момент машину начинает заносить, и то, что можно было бы назвать «дорогой», исчезает полностью. Вцепившись в руль, Альберт виртуозно, зигзагами успешно выводит машину на безопасный участок. Другой пример: на даче в 2002 году, – анализ конструкции бани – для всех любителей бани очень важно устройство топки, организация парилки и т.д. Алик проявляет чудеса осведомленности, все знает, выдает чертежи, советы и дельные рекомендации по всем вопросам.

Я приветствую эту книгу – не всякий решится на такой поступок: очень часто пройденная жизнь кажется чем-то субъективным, малоинтересным. Однако это решение можно понять, поскольку, когда человек долгие годы руководит крупным коллективом, возникает потребность анализировать ситуацию, вспоминая отдельные эпизоды, сравнивать, давать оценки, находить ошибки и просчеты (и сокрушаться по этому поводу, чувствуя свою ответственность) – все это удел сильных и благородных людей с высокой гражданской ответственностью.

Таким является Альберт Аганов – Человек с большой буквы.

Все так, Альберт. Все правильно. Во всяком случае, теперь можно спокойно передохнуть. Приезжай в Москву – на пару недель, на месяц – походить в театры, в Третьяковку, в Большой... Мы все тебе будем очень рады.

Н.М. Сергеев[∞]

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Идея издания этой книги к юбилею исходила от моего друга и коллеги профессора Николая Михайловича Сергеева^o, который после празднования своего 70-летия посетовал, что в суете будней не догадался это сделать. Первая реакция – кому это нужно, да и время сейчас не совсем подходящее, чтобы «обернуться и посмотреть назад». Не скрою, был и чисто психологический аспект – мне казалось, что тем самым как бы подводятся итог жизненного пути, – занятие малоприятное для любого. Но как впоследствии оказалось, занятие это забавное, поучительное и полезное. Время от времени я возвращался к предложению Николая Михайловича, просматривал свой архив, чтобы убедиться в том, что написанное ранее может оказаться интересным и в чем-то полезным сегодня. С одной стороны, в силу обстоятельств я оказался, будучи еще студентом, у истоков становления новой ветви радиоспектроскопии в СССР – ЯМР высокого разрешения – еще в период создания ее экспериментальной базы, в частности, в области динамического ЯМР. Я был также свидетелем и участником последующего бурного развития этой элегантной и благодатной области приложения физики к решению физико-химических задач, а несколько позже и в области биомедицины. С другой стороны, значительная часть моей творческой деятельности приходится на период радикальных перемен в нашей стране во всех сферах жизни: изменение общественного строя, новая политическая система, новые экономические отношения, новые жизненные ценности и целевые установки (реальные и кажущиеся, а то и попросту внушаемые нашими славными СМИ) и т.д. Много требовало переосмысления, формирования собственной позиции, которую необходимо было донести до своих коллег и оппонентов. Были и исторические даты. Посчастливилось не только общаться, но и сотрудничать с яркими выдающимися личностями. Так появились публикации, не имеющие прямого отношения к основной деятельности. Значительная часть материала уже существовала в электронной версии. Был и достаточно большой опыт работы над историческими материалами. Окончательно сомнения отпали, когда Н.М. Сергеев согласился быть редактором этой книги, за что я ему безмерно благодарен. Отбор материала представлял определенные трудности, но подсказка пришла неожиданно. После моего обзорного доклада в Ростове-на-Дону в 2009 году по циклу работ, выполненных в Казани, «ЯМР высокого разрешения в структурно-динамических исследованиях молекулярных систем» академик В.И. Минкин^o сказал

такую фразу: «Передо мною предстала вся история ЯМР высокого разрешения в СССР».

В Главе 1 представлены этапы научной деятельности с комментариями и приведены две наиболее важные публикации начального периода с тем, чтобы сохранить «связь времен». В Главе 2 представлен обзор работ этого цикла в сокращенной версии (согласие авторов на то было получено), полагаю, дающий достаточно полное представление об эволюции исследований по каждой теме, к которой я имел непосредственное отношение, в связке «учитель – ученики», «ученики и их ученики». В Главу 3 включены лишь некоторые материалы – воспоминания, посвященные ярким личностям, сохраненные в виде публикаций. Формат книги, ее объем не позволили «увлекаться деталями», а также исполнить естественное желание упомянуть всех известных специалистов в области спектроскопии ЯМР (в значительной степени, из-за отсутствия официальной информации), со многими из которых долгие годы поддерживались дружеские отношения. По возможности, это сделано в разделах «Комментарии» и «Биографический справочник».

Большую помощь в подготовке рукописи и моральную поддержку оказали Н.М. Сергеев, Р.М. Аминова, Ш.К. Латыпов, Н.Ф. Галиуллина. В.М. Бухараев помог утвердиться в названии книги, а И.А. Латфуллин принял самое активное участие в правке чистового варианта. Огромная им благодарность.

ВМЕСТО ВВЕДЕНИЯ

Немного о себе, или как я оказался в университете

«Главный враг истории – короткая память. Реальные события быстро забываются, и на их место приходят красочные легенды», – такую фразу я встретил в журнале, случайно попавшемся на глаза. В ее справедливости я быстро убедился, как только попытался вспомнить, как я пришел в университет, в ЯМР. Добавлю к этому – главные сочинители легенд мы сами, поэтому и книга, как мне кажется, должна увидеть свет, пока кто-то сможет «поправить» или что-то «добавить».

Появился я на белый свет за два месяца до начала Великой Отечественной войны. Для нашей семьи она началась много раньше – отец Вартан Сакратович был участником советско-японского вооруженного конфликта на оз. Хасан (1938 г., юго-восток Приморского края, вблизи границы с КНДР) и в районе реки Халхин-Гол (1939 г., МНР), был отмечен боевыми наградами СССР и МНР. Там, вероятно в период временного затишья, он и встретил мою будущую маму Василию Зиннуровну Насырову, которая оказалась в тех далеких краях по призыву партии и правительства – работала в военном госпитале, расположенном в г. Ундурхан МНР. Это официальная версия. Другая версия – она воспользовалась поводом уехать из Казани, поскольку ее свободолюбивая натура не выдержала типичного для татарских семей того времени «домостроя». В 1943 г. мы эвакуировались в Казань и жили в доме ее старшего брата Ибрагима-абыя одной семьей. Все члены семьи владели хорошим татарским языком – оттуда мои познания языка и правильное, как отмечают многие, произношение. Жили мы в достатке⁽²⁾ (за исключением военных лет, которые отец и дядя – основные кормильцы – провели «от звонка до звонка» на фронтах ВОВ). Дед по материнской линии был репрессирован и не вернулся из заключения. Семья бабушки, покинув негостеприимный г. Актюбинск еще до войны, смогла приобрести первый этаж 2-этажного особняка с большим садом и подворьем в центре города на ул. Бутлерова, 19, (сейчас на этом месте построены три особняка-офиса) В доме царил культ музыки. Безусловно, сказывалось влияние С. Сайдашева[∞], с которым мой дядя Ибрагим был очень дружен. К сожалению, у них было и общее «пагубное» увлечение, поэтому их матери, которые были не очень дальними родственниками, пытались даже их разлучить. Мой старший двоюродный брат Айдар, определивший впоследствии мою научную дорогу, получил профессиональное

музыкальное образование раньше общего, школьного. И то, и другое обучение, мягко говоря, проходило под давлением моей мамы. Айдар был искусным радиолобителем – радиотехником-самоучкой, и это его увлечение доходило до фанатизма. На этом фоне я, по словам бабушки, «валял дурака». Она выражалась более емко, но на русском языке это звучит неприлично, как впрочем, и некоторые другие крепкие выражения на татарском. Все попытки матери оторвать меня от улицы успеха не имели. Перед ее титаническим упорством и ее попытками заставить меня заниматься музыкой, рисованием (дело дошло даже до балльных танцев) можно только преклоняться. Думаю, что она хотела дать мне все, чего сама была лишена в детстве и молодости. Правда, все это довольно быстро заканчивалось. Она отслеживала каждый мой шаг и, слава богу, для моих увлечений (футбол и «чика»⁽³⁾), а также и для более серьезных прегрешений, чем баловались мои сверстники (что для многих из них закончилось плачевно), свободного времени почти не оставалось. Впрочем, учился я на «отлично», но частенько появлялась «четверка» по поведению.

Эту безмятежную жизнь омрачало лишь одно обстоятельство. Брак между моими родителями не был принят со стороны большей части родственников по материнской линии, особенно бабушкой. В те времена межнациональные браки, как правило, не приветствовались и даже осуждались, по крайней мере, на бытовом уровне. По этой причине о возвращении отца (армянина, православного) в Казань, в семью, не могло быть и речи. К тому же, отец скитался по неустроенным в бытовом плане военным гарнизонам. И дело было не в том, что я вырос, как сказали бы сегодня, в неполной семье, – в те годы это было в большей степени правилом, чем исключением. Я не был ни татарин, ни русским. И те и другие давали мне обидные прозвища (бывала и обструкция), и свои «честь» и «достоинство» я с малых лет отстаивал, и вполне успешно, кулаками, за что и был однажды исключен из школы. Такие стычки и по другим поводам случались не раз, но, в конечном счете, все оставалось без серьезных последствий, поскольку по учебе и по другим показателям я был «примером для подражания»⁽⁴⁾. Неприятие ксенофобии в любом виде и на любом уровне, с чем я сталкивался многократно в своей жизни, было заложено еще в детстве и сохранилось до сих пор. Но есть на свете высшая справедливость. Отца направили в Казань на повышение квалификации, и после окончания Казанского Высшего Танкового Командного Училища в 1952 г. мы, уже вместе, покинули Казань. Ключевой фигурой в переговорном процессе по воссозданию семьи был, естественно, я.

Одесса, Бендеры (Молдавия), Секешфехервар (Венгрия), Коростень (под Киевом) – вот не полный список городов, в которых мы побывали по месту военной службы отца. Теперь это была уже совсем другая жизнь. Но были и проблемы – длительные пропуски занятий в связи с частыми переездами, связанными с переменой мест службы отца, а это – разные школы, новые учителя и товарищи, постоянные конфликты и с теми и с другими. Детей военнослужащих несколько недолюбливали, думаю, из зависти – в те времена это была привилегированная и весьма обеспеченная часть общества. Но за кадром оставалась проблемная часть жизни военнослужащих, а это бесконечные скитания по гарнизонам, неустроенность быта, отсутствие возможности трудоустройства для жен военнослужащих, весьма ограниченный круг общения и многое другое. Самоутверждение проходило очень примитивно: безобидная провокация – кулачный бой до «первой крови (кровянки, как тогда говорили)» и, если выдержишь испытание и не пожалуешься директору школы, – «свой в доску». И так в каждой новой школе. После дружественно настроенных к русским молдаван неприкрытая русофобия венгров бросалась в глаза даже на нашем подростковом уровне: «рус, пошел на...» мне приходилось слышать не раз вслед, и ощущение того, что ты находишься в чужой стране и всегда там будешь чужим, осталось навсегда. Именно поэтому впоследствии у меня не было особого желания выезжать надолго в заграничные командировки (и, тем более, покинуть страну). Между прочим, когда после возвращения из Венгрии отцу предложили снова поработать за границей, в Германии, мать категорически отказалась следовать за отцом (впрочем, он и сам не очень желал продолжать военную службу за границей).

Октябрь 1956 г. Известные события в Венгрии⁽⁵⁾. Эвакуация семей. И тут впору развенчать мятежников – борцов за демократию. Мы покидали Венгрию с военного аэродрома, расположенного в г. Веспреме, на транспортных самолетах. На две семьи выделялся один самолет, провожатых не было, и весь скарб мы, мальчишки, грузили сами – огромные чемоданы едва тащили к самолету. В небе непрерывно барражировали советские истребители. Эта предусмотрительность армейских начальников, как выяснилось, была совсем нелишней. Мы попали под зенитный обстрел оппозиции – мятежников, хотя было известно, что идет эвакуация семей. Мы это не сразу поняли, так как впервые за последние дни нормально ели – это экипаж в полете поделился с нами своими сухими пайками. Страшно стало, когда нам об обстреле сказали пилоты уже после выхода из

зоны обстрела. Надо сказать, что это были кровавые события для обеих сторон, по крайней мере, так мне это представлялось тогда – на военном аэродроме в г. Ужгороде, где мы приземлились, я встретил множество раненых советских военнослужащих, с которыми был знаком по месту службы отца в г. Секешфехерваре, в древней столице Венгрии. Их готовили к дальнейшей отправке в разные госпитали нашей страны.

Итак, мы снова в Казани. Выделяют приличную комнату в «сталинке» как эвакуированным, и вот я, несмышленищ, ученик 8 класса с весьма приличным ежемесячным содержанием в 100 рублей только на пропитание*, остаюсь в г. Казани один под условным присмотром старшей сестры матери Фирдаус-апы, поскольку вскоре мама с младшим братом Рафиком** уезжают на Украину (в г. Коростень на реке Уж под г. Киевом) к отцу на новое место прохождения службы после завершения военных действий в Венгрии. Присмотра как такового не получалось (тетя работала в режиме суточного дежурства), и я был предоставлен самому себе и решения принимал всегда сам. Отсюда скверная привычка «якать», на что мне однажды справедливо указал Ю.Ю. Самитов, мой будущий научный руководитель. И тут произошло чудо. Предоставленная свобода и доверие родителей пробудили во мне ответственность за свои действия, видимо дремавшую до той поры. Учеба вышла на первый план. Благодаря настойчивости мамы я попал, вероятно, в лучшую школу г. Казани того времени – № 94 (она находилась не в нашем микрорайоне), с первоклассным преподавательским составом по основным предметам: математике, физике, русскому языку и литературе. Достаточно сказать, что историю у нас вел А.Л. Литвин – вскоре ставший профессором Казанского университета, а учитель физики А.З. Зарифов был удостоен звания Героя Социалистического Труда. Адаптация проходила трудно, почти год, и виной тому я сам, моя чрезмерная ранняя самостоятельность. К тому же меня воспринимали как «баловня судьбы». Весь последний год обучения я

* Это были действительно большие деньги, на которые можно было купить на выбор: 70 бутылок водки, 50 кг мяса, тонну ржаного хлеба, снять для проживания 3 – 4 квартиры и т.д.

** Аганов Рафик Вартанович, 1953 г.р., также закончил физический факультет Казанского университета. Работал в КФТИ КазНЦ РАН, стажировался за границей, но в лихие годы перестройки из-за долгой «бескормицы от трудов на научной ниве» его увлечение музыкой переросло в профессию, о чем он совершенно не жалел. Скоропостижно скончался 1 сентября 2012 г. во время своего концерта.

упорно частным образом готовился к поступлению в Московский физико-технический институт с моим учителем математики В.Л. Лифшицем (сегодня репетиторство связывают с коррупцией в учительской среде⁽⁶⁾, что не совсем правомерно).

Но я опоздал с подачей документов в МФТИ – экзамены там, как выяснилось, начинались на полмесяца раньше, о чем я не знал. Ничего не оставалось делать, как подавать документы на физмат Казанского университета по совету М.М. Зарипова – моего двоюродного дяди. Были и другие варианты, например, поступать в КАИ (Казанский авиационный институт, ныне КГТУ), но Максут Мухамедзянович был достаточно убедителен – устроил мне домашний экзамен и заключил, что специально готовиться не надо, хотя конкурс на физмат КГУ того времени был очень высоким – 6 человек на место. Так я стал студентом университета и, по правде говоря, в учебе не особо усердствовал, хотя и учился практически на «отлично». Детские увлечения футболом переросли в серьезные занятия еще в Венгрии – там в те годы футбол был национальным видом спорта, в который играли «и стар и млад» повсюду, где была свободная площадка⁽⁷⁾. Я частенько заглядывал к Айдару, он работал в лаборатории Ю.Ю. Самитова со дня ее основания. Совершенно случайно встретился с Ю.Ю. Самитовым. Не помню, сдавал ли я ему экзамены (он читал на физфаке – физмате общий курс «ядерная физика», и знать он меня мог только со слов брата). Возможно, он полагал, что я также знаком с радиотехникой, и потому предложил заняться, как мне показалось, хорошим делом – созданием спектрометра. Странное дело – я не отказался, хотя к тому времени и паяльника в руке не держал. И уж никак не предполагал, что буду серьезно заниматься химией, предметом, который не любил еще со школы.

Предложение Ю.Ю. Самитовым было сделано, когда я уже учился на втором курсе, и пора было определяться со специализацией, со своим будущим. В то время была лишь одна студенческая группа радиофизического профиля при кафедре радиофизики. На ней я и оказался (наверное, под влиянием брата). Меня причисляли к спортсменам – активистам, и заняться чем-либо серьезным на кафедре никто не предлагал. Так я оказался на химическом факультете, в Проблемной лаборатории изучения структуры органических соединений – ПЛИСОС, научным руководителем которой, как уже потом я узнал, был академик Б.А. Арбузов[∞], а Ю.Ю. (так мы звали Самитова «за глаза») заведовал этой лабораторией.

Вскоре появились и новые кафедры радиофизического профиля. То, чем я уже начал заниматься, полностью соответствовало профилю кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии. Идти на кафедру к родственнику (М.М. Зарипову) я считал неприличным. Еще дважды случай предоставлял мне возможность оказаться на этой кафедре, но, видимо, не судьба. Другой, близкой по профилю научной работы, была кафедра радиоэлектроники, которую возглавлял Н.Н. Непримеров[∞]. К ней я и прикрепился, в некоторой степени формально, поскольку все свободное время проводил в лаборатории на химфаке, что приводило к конфликтам на кафедре, к счастью, не имевшим последствий.

Родители вернулись в Казань, когда я уже учился на четвертом курсе, и началась другая жизнь, итог которой, частично, подведен в разделе: Вместо эпилога «Что успели, что успели, что успели сделать».

ГЛАВА 1

ЭТАПЫ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1960 – 1969 гг.

КАК И ПОЧЕМУ ДОРОГА ПРИВЕЛА В СПЕКТРОСКОПИЮ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

На начальном этапе моей деятельности передо мной была поставлена задача, связанная с разработкой спектрометров ЭПР метрового и трехсантиметрового диапазонов.

Детали этих разработок в памяти не сохранились, каких-либо следов в виде курсовой, отчета и, тем более, статьи не осталось, развития эта работа не имела. Результатом были лишь созданные мной работающие спектрометры, протестированные с помощью стандартного образцаДФПГ – дифенилпикрилгидразида, снимали спектры ЭПР – тому есть живые свидетели. Я сегодня не смогу ответить на вопрос – зачем была поставлена такая задача. То ли это была проверка на «профессиональную пригодность», то ли «разминка» перед более серьезным заданием. Не исключаю и того, что Юсуф Юнусович Самитов хотел развивать на химфаке университета и ЭПР спектроскопию – ее возможности в химических исследованиях он хорошо представлял, но потом, по-видимому, передумал (несколько позже в ИОФХ он создал лабораторию радиоспектроскопии (ЯМР и ЭПР), в которой группой ЭПР руководил проф. А.В. Ильясов[∞]). Скорее всего, Ю.Ю. Самитов предусмотрительно прикрепил меня в помощь к аспиранту, приехавшему издалека, темой кандидатской диссертации которого было изучение свободных радикалов – классических объектов для ЭПР исследований, а подготовка этого аспиранта как физика-экспериментатора оставляла желать лучшего. Это выяснилось очень скоро, когда сей аспирант в качестве электростатического экрана пытался использовать кусок фанеры.

Работа на этой начальной стадии оказалась не очень сложной. Серьезных радиотехнических навыков не требовалось, особенно когда дело дошло до спектрометра 3-сантиметрового диапазона, поскольку рассекреченная к тому времени СВЧ (сверхвысокочастотная) техника (на документах стоял гриф «СС», что означало «совершенно секретно») в полном ассортименте была под рукой.

Волноводы были изготовлены, кажется, из серебра, и при списании оборудования любители зимней рыбалки утаскивали их, чтобы смастерить из них мормышки. Определенное искусство требовалось только при изготовлении резонатора, но и в этом деле помощь практическую или советом мог оказать любой сотрудник как на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии, так и в лаборатории магнитной радиоспектроскопии КГУ – в этом у многих был большой опыт. Это, фактически, была сборка из стандартных блоков, недостатка в которых у запасливого Ю.Ю. Самитова не было. Электромагниты, почему-то их называли «гуси» (может быть потому, что они напоминали двух гусей, стоящих головами друг к другу), также не были в дефиците.

Следующим заданием было создание спектрометра ЯМР широких линий под конкретную тему: «Исследование гидратированных кристаллов методом ЯМР». Здесь ситуация была совершенно иной – опыта ни у кого в Казани не было. Это направление сильно отличалось от спектроскопии ЯМР высокого разрешения – той области, в которой у сотрудников лаборатории ИСОС уже был первый опыт создания спектрометра ЯМР высокого разрешения и интерпретации спектров ЯМР ([1, 2] по списку основных публикаций). Все, что было к тому времени известно, содержится в скудном списке литературы, приведенном в моей дипломной работе, которую полагалось «украсить» литературным обзором*.

* К сожалению, сохранился только второй экземпляр моей дипломной работы из архива Ю.Ю. Самитова. В те далекие годы рукописные материалы печаталась под копирку. Здесь приведены копии фрагментов дипломной работы, чтобы передать форму и стиль оформления рукописей того периода. Возможность делать ксерокопии появилась много позже, в середине 1980-х.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Эндрю Е. Ядерный магнитный резонанс, И.Л., Москва, 1957.
2. Александров Н.М., Скрипов Ф.И., УХН, (1961), 75, 585.
3. *J.S. Waligh, Ann. N.Y. Acad. Sci.* (1958), 70, 900.
4. Дх. Попл, В. БЕРНШТЕЙН, В. Шнейдер, Спектры ЯМР высокого разрешения, И.Л., Москва, 1962.
5. *Rake G.E., J. Chem. Phys.* (1948), 16, 827.
6. *J. Yukichi, K. Ichiro, J. Rep. Res. Japan.* (1959), 16, 492.
7. *Porte P. Chotowsky H, Voigt J., J. Chem. Phys.* (1962), 36, 1700.
8. Александров Н.М., Родионова Л.П., Ж. структ. хим., (1962), 3, 97.
9. *Porte P. Chotowsky H, Voigt J., J. Chem. Phys.* (1962), 36, 1695.
10. *J. Jones, Helen S., J. Phys. Res. Japan.* (1961), 16, 839.
11. Александров Н.М., Скрипов Ф.И., сб. Нарам. рев., ИГУ, 1960.
12. Дх. Бернал, Успехи химии, (1959), 25,
13. *Mc. Chast, L. E. W. S., J. Chem. Phys.* (1960), 33, 644.
14. *Jones G., Smitt J., Trans. Farad Soc.* (1960) 56, 638.
15. Лундин, Михайлов, ПТЭ, (1960), №2., 126.
16. Леманов В.В., ПТЭ, (1961), №1, 90.
17. Александров Н.М., Москалев Б., Вест. ЛГУ, (1958), 16, 14.
18. *Halbach, Phys. Rev.* (1960), 119, 1230.

Технические решения заимствовать из каких-либо источников было невозможно – каждый исходил из своих подручных средств. К тому же тогда не все было доступно. О существовании статьи А.Г. Лундина^o ([15] в приведенном выше списке литературы) я узнал лишь при написании обзора. На первом этапе поставленная передо мной задача была сформулирована просто: сделать спектрометр и воспроизвести спектры Пейка (Rake G.E.) для монокристалла гипса. Статья Пейка [5] и была мною проштудирована с проведением всех теоретических выкладок. Недостающая информация была извлечена из монографии Э. Эндрю «Ядерный магнитный резонанс», которую то ли подарил, то ли дал на время М.М. Зарипов, узнав, что я занимаюсь спектроскопией ЯМР. По крайней мере, книга до сих пор хранится в моей библиотеке. Максут Мухамедзянович сам занимался спектроскопией ЭПР и книга ему, по-видимому, была не очень нужна. Много лет спустя представился случай познакомиться с самим Э. Эндрю – на IX амперовской⁽⁸⁾ летней школе, которая проходила в Новосибирске в 1987 г. (там состоялись и другие встречи, случались забавные эпизоды)⁽⁹⁾.

Вот некоторые фрагменты моей дипломной работы.

Передо мной была поставлена задача.

1. Изучить теоретические основы метода ЯМР в применении к исследованиям структуры твердых тел.
2. Ознакомиться с результатами исследований в кристаллах.
3. Освоить экспериментальную методику исследования твердых тел методом ЯМР.
4. Сконструировать и изготовить ЯМР спектрометр для изучения кристаллов.
5. Повторить эксперимент Пейка для монокристалла гипса и исследовать некоторые кристаллогидраты.

Наблюдение сигналов ЯМР поглощения на экране осциллографа не всегда возможно и, кроме того, не всегда обеспечивает достаточной воспроизводимости формы линии. Поэтому в спектрометрах для изучения широких линий обычно применяют синхронный детектор с избирательным усилителем, что позволяет значительно увеличить отношение сигнал/шум. Спектрометр, позволяющий изучать форму контура линии поглощения и измерять вторые моменты должен в основном удовлетворять следующим требованиям:

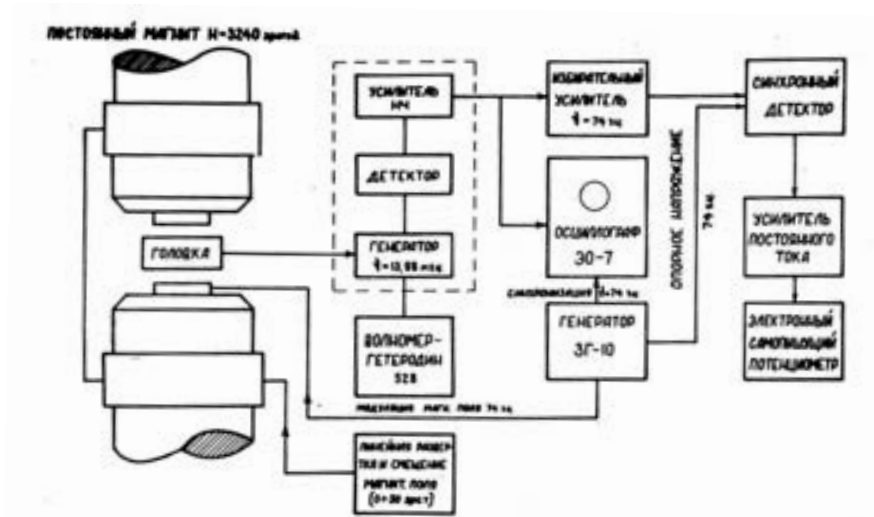
1. Необходима высокая чувствительность радиосхемы (в особенности детекторная система) т.к. лишь при хорошем отношении сигнал/шум можно вычислить $\langle \Delta H^2 \rangle$ с незначительным статистическим разбросом.

2. Необходима одинаковая воспроизводимость контура линии при многократных измерениях в одном и том же объекте (определяется амплитудной стабильностью).

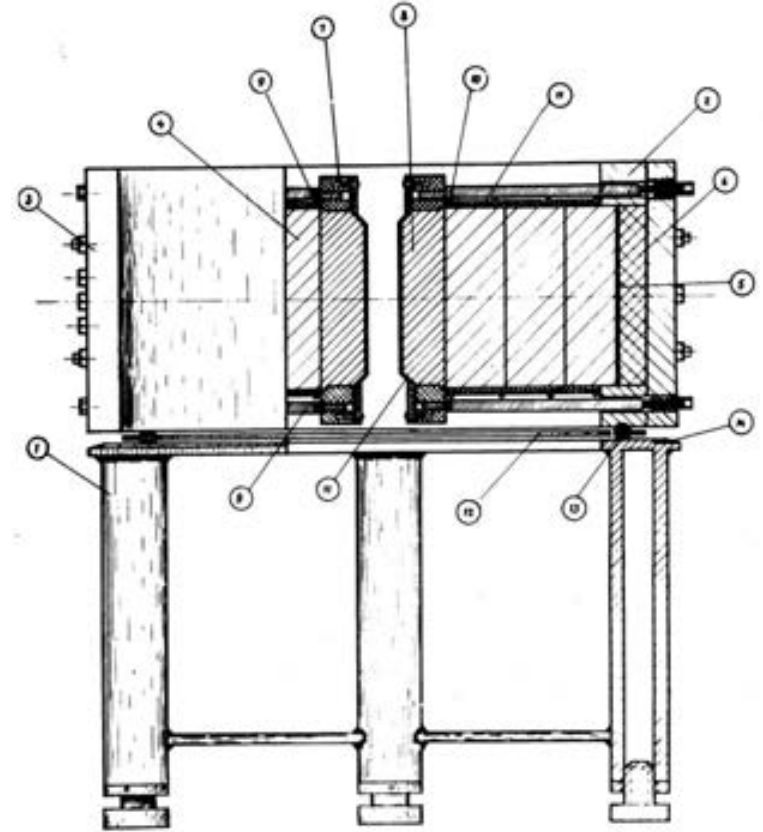
3. Требования к магнитному полю:

а) ^{относительная} однородность 10^{-5} вполне достаточна.

б) т.к. постоянная времени синхронного детектора $10 + 50$ сек. и, следовательно, время снятия спектра удлиняется до 30 мин., необходима высокая стабильность магнитного поля за время измерения.



Блок-схема спектрометра ЯМР широких линий



Магнит в разрезе. 1 – подставка для магнита, 2 – ярмо, 3 – фланец, 4 – kern, 5 – пятка, 6 – вкладыши, 7 – бронзовые кольца, 8 – полюсные наконечники, 9 – стержень, 10 – трубки вод. охл., 11 – предохранительная пленка, 12 – сепаратор, 13 – шарики, 14 – лимб, 15 – смещ. кат.

В Н В О Д Н.

Результаты проделанной работы позволяют сделать следующие выводы:

1. В работе дан литературный обзор по следующим вопросам:
 - а) по основам теории ЯМР поглощения в твердых телах,
 - б) по структурным исследованиям в кристаллах,
 - в) дан обзор ЯМР спектрометров для изучения твердых тел.
2. Сконструирован и изготовлен ЯМР спектрометр для изучения кристаллов. Самостоятельно изготовлены следующие узлы спектрометра:
 - а) автодинный датчик сигналов ЯМР поглощения,
 - б) приемник ЯМР сигналов,
 - в) блок линейной развертки и смещения магнитного поля,
 - г) все источники питания, за исключением УИП-1, ВСА,
 - д) собран и отжиган большой постоянный магнит.

Работа спектрометра проверялась по спектру монокристалла гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тонкая структура хорошо разрешалась. Отношение сигнал/шум ~ 10 . Спектрометр вполне годен для исследований в кристаллах.

В виду отсутствия монокристаллов достаточных размеров, исследовать другие монокристаллы гидратов не удалось. Исследовался лишь монокристалл гипса и некоторые поликристаллические образцы органических соединений.

Здесь необходимо сделать некоторые комментарии к приведенному тексту.

1. «Самостоятельно изготовлены» – сильно сказано. Основной элемент – постоянный магнит – был собран из компонентов магнитной системы, рассчитанной Ю.Ю. Самитовым. Они были изготовлены еще ранее на заводе по его чертежам. Но надо было изготовить подставку и лимб (чтобы магнит можно было вращать вокруг вертикальной оси, хотя было предусмотрено и вращение датчика относительно направления магнитного поля, как в спектрометрах других авторов). При лаборатории ИСОС была прекрасная механическая мастерская, формально предназначенная для выполнения работ всех подразделений химического факультета, – там все и было изготовлено. Сборку в одиночку произвести было невозможно – общая масса магнита была более полтонны. Процесс намагничивания очень сложен. Здесь не обошлось без приключения,

которое могло бы закончиться плачевно. Надо было обеспечить огромный ток – более 100 ампер в импульсе длительностью порядка 10 с. Собрали все подходящие источники питания на химфаке, их скомбинировали с множеством серебряно-цинковых аккумуляторов, которые раздобыли на авиастроительном заводе – там такие аккумуляторы использовались для запуска двигателей, поскольку выдерживали большой разрядный ток. Все это подводилось к рубильнику мощными электрическими шинами. Ручку рубильника удлиннили в целях безопасности. И в тот самый момент, когда я подключал последнюю шину, последовал мощный удар электротоком, гаечный ключ выбило из рук (им затягивали гайки на контактах), а сам я очутился в другом углу комнаты. Как оказалось, это уже упомянутый аспирант репетировал включение рубильника (тут я понял, что эту роль я отвел ему весьма опрометчиво). После этого я категорически отказался контактировать с ним по техническим вопросам. В работе принимали участие много других сотрудников, однако «прорабом» всех работ был я.

2. В спектрометре практически все радиотехнические блоки надо было разработать и изготовить самостоятельно. Для меня, не искусенного в таком деле, это было серьезным испытанием. Поскольку мы к тому времени уже сдали экзамен по расчету электрических цепей (по образованию я радиофизик), самое время было применить знания на практике. Я был обескуражен, когда первая же рассчитанная мною радиосхема не заработала. Айдар Абдулнасыров – главный электронщик в лаборатории и основной исполнитель и разработчик нашего первого ЯМР спектрометра высокого разрешения – философски заметил: «Ни одна правильно рассчитанная схема не работает» (и тому есть объяснение – слишком большой разброс по номиналам у радиокомпонентов того времени). Он продемонстрировал, как такие схемы надо запускать. В справедливости этого замечания я убеждался не раз и частенько обращался к Айдару за помощью при окончательной отладке радиочастотных блоков. Эти уроки не прошли даром: ЯМР спектрометр высокого разрешения позднее мне пришлось конструировать и изготавливать практически самостоятельно.

3. Сразу же после запуска спектрометра и отладки на стандартном образце (дистиллированная вода с добавлением марганцевокислого калия) встал вопрос о тестовом образце. Самостоятельные поиски не дали результата. Выручил советом проф. Л.Г. Берг, зав. кафедрой неорганической химии университета. Он подсказал, где можно найти монокристаллы гипса. Нужный

монокристалл гипса – «ласточкин хвост» (его спектр описан в упомянутой классической работе Пейка) – дал мне В.М. Винокуров, зав. кафедрой минералогии и петрографии университета, из коллекции геологического музея, получив от меня заверения, что я окажу им помощь, когда это потребуется (создание подобного спектрометра у них также было в плане; позднее я узнал, что не только мне доставались минералы из этого музея). Там же определили и направления кристаллографических осей. Другой совет проф. Л.Г. Берга был отрезвляющим: исследования кристаллов – тема малоперспективная для химфака, поскольку реально образцы для исследования найти будет трудно. В сущности, так и оказалось. Было выполнено лишь одно полноценное исследование – определение геометрических изомеров 5,6-дибром-1,2,3,4,7,7-гексахлорнорборнена, синтезированного аспирантом Б.А. Арбузова А.Н. Верещагиным[∞], на основе расчетов вторых моментов спектра ПМР поликристаллического образца. После публикации материалов (это была моя первая научная статья [3] в списке основных публикаций) я оставил эту тему, к которой позднее возвращался еще не раз. ЯМР спектроскопия твердого тела все же была нами освоена и сегодня является стандартным методом исследования в группе ЯМР Казанского университета.

Разработанный нами спектрометр демонстрировался на ВДНХ СССР в 1963 году и был удостоен медали. Потому особой необходимости его описания в специальной публикации не было. Оценивая все критически, думаю, что достаточно было найти несколько образцов, провести соответствующие расчеты спектров и за год можно было подготовить кандидатскую диссертацию (поскольку фактически половина ее уже была готова – обзор и спектрометр). И снова возникает вопрос – зачем мне была предложена эта тема, если не последовало ее развития? В принципе, спектрометр был вполне пригоден для исследования полимерных образцов, и по этой теме с использованием метода ЯМР широких линий и наших аппаратурных разработок некоторое время впоследствии проводились исследования в ИОФХ им. А.Е. Арбузова, но широкого развития данная тема также не получила. Однако исследования полимеров методом ЯМР релаксации в те годы успешно велись на соседней кафедре, на химфаке Г.Г. Пименовым, который до недавнего времени работал на кафедре физики молекулярных систем Института физики (ранее физического факультета).

Как мне представляется, в этот период открывались более широкие перспективы применения спектроскопии ЯМР высокого

разрешения для решения химических задач, и поэтому мне были предложены в качестве аспирантской работы на выбор три темы в соответствии с основным научным направлением Проблемной лаборатории «Изучение строения органических соединений». Я выбрал Динамический ЯМР (ДЯМР) – именно эта тема мне казалась наиболее близкой к физике. На ней и остановились. Так оно и было в то время – первое систематическое физическое представление процессов, получивших название процессов химического обмена (свободное и заторможенное вращение вокруг связей, инверсия пирамиды связей – конфигурационная изомеризация), было дано в монографии Ч. Таунса^(10,11) и А. Шавлова[∞] «Радиоспектроскопия», опубликованной в русском переводе в 1959 году. Тема оказалась действительно очень перспективной и для лаборатории, и для только еще становящейся на ноги химической ЯМР спектроскопии высокого разрешения – практически в каждой из диссертаций 70-х и 80-х годов, выполненных в нашей лаборатории, методы ДЯМР присутствовали в той или иной степени. Разумеется, для начала надо было снова разработать и изготовить специализированный спектрометр ЯМР высокого разрешения, который позволял бы проводить эксперименты для органических растворов в предельно широком интервале температур. Но это была обычная практика для того времени. Исследовательских установок заводского изготовления еще не было. О приобретении импортных спектрометров и речи не шло. И каждая новая тема начиналась с создания собственной установки или усовершенствования предыдущей путем разработки блоков, расширяющих ее возможности. Все пришлось начинать заново. На это потребовалось два аспирантских года. Затем к работе подключился другой аспирант Ю.Ю. Самитова из Чебоксарского педагогического института Л.И. Виноградов, темой работы которого было изучение влияния растворителя на константы спин-спинового взаимодействия. Он разработал блок синхронного детектирования, но диссертационную работу по ряду причин (см. комментарии в [9] из основного списка публикаций) так и не представил.

Два года – срок, как и в первом случае, весьма короткий для создания малыми силами достаточно сложного исследовательского прибора. Но в то время такие темпы аппаратурных разработок для всех групп были скорее правилом, чем исключением по ряду объективных и субъективных факторов:

1. Это были первые годы после выхода известного постановления ЦК КПСС и Правительства СССР о поддержке науки и создании Проблемных лабораторий в вузах. Было мощное

финансирование по всем статьям расходов, и реальных ограничений на закупку отечественных приборов, материалов, реактивов и прочего не было, многое можно было приобрести непосредственно в специализированном салоне-магазине или прямо с завода.

2. В Казани – городе, тогда еще закрытом для иностранцев, было множество предприятий ВПК (военно-промышленного комплекса) самого различного профиля, в том числе системы радиопромышленности. Там можно было сделать любой заказ, приобрести любые материалы. На Васильевском стекольном заводе (поселок близ Казани) можно было заказать трубки любого размера и из любого материала: молибденовые, кварцевые, из пирекса для изготовления ампул, сосудов Дьюара для датчика ЯМР, теплопроводов и т.п. Когда не хватало своих сил, подключали ректора проф. М.Т. Нужи́на[∞] и акад. Б.А. Арбузова – их авторитет в городе был исключительно высок. Через друзей, приятелей, подруг, бывших сокурсников и родственников, работавших на монтаже или сборке на заводах, можно было раздобыть всю мелочевку – комплектующие практически бесплатно (в крайнем случае, за спирт, в котором ограничений не было) за день-два. Такие вопросы с руководителями мы не согласовывали. Чаще это касалось изделий с маркировкой «ВП» («*военная приемка*»), которые имели минимальные разбросы по номиналам и характеристикам. До сих пор у меня в сейфе хранятся кварцевые резонаторы, которые мы извлекли из разобранного аэродромного оборудования (естественно, уже списанного), – мы их использовали в генераторах радиочастотного возбуждения, задающих генераторах и т.д. для стабилизации частоты. Таким же способом раздобытый армейский аэродромный радиоприемник позволил значительно ускорить работу. Он был исключительно высокой чувствительности для того времени, и нужно было только перестроить его на нужную рабочую частоту. С ним связано не очень веселое воспоминание. При перевозке передатчика (а дело было поздно вечером – подальше от людских глаз) меня задержала милиция: «Что везешь, откуда и куда, где документы? ...». Собрались все, кто был в отделе в это полуночное время. Посыпались и вопросы, из которых следовало, что меня подозревают в перевозке шпионского оборудования. Ситуация обострялась, моих объяснений никто не воспринимал, звонить некуда. Посадили в одну камеру с другими задержанными – алкашами, бомжами и т.д. Уже утром, когда в отделе появилось начальство, я потребовал, чтобы позвонили акад. Б.А. Арбузову. После короткого телефонного разговора меня тут же отпустили, но без извинений. Вот на такой «инициативной» основе

мы «двигали науку» еще долгое время. Иногда приходилось обращаться за помощью и к отцу. Так, когда для ремонта спектрометра НА-100 D понадобились интегральные схемы, которые приобрести было невозможно (поскольку в СССР они еще не были в серийном производстве), мне их раздобыл отец – он тогда был заместителем директора завода «Пишущих устройств», впоследствии – завода «Терминал». Он же помог приобрести первые отечественные принтеры, телетайпы, которые производили на заводе, для чего понадобилось разрешение союзного министерства. Надо сказать, что для создания приборов, экспериментальных установок, проведения исследований в Казанском университете были созданы все условия. Было множество механических мастерских разного профиля, прекрасный станочный парк, несколько стеклодувных мастерских, много умельцев – мастеров, которые пришли с производства и поддерживали старые связи для «пользы делу», не было никаких проблем в обеспечении жидким азотом или гелием.

3. На многих кафедрах, и не только физфака – физмата, делали «железо» – так мы называли исследовательские установки. Измерительной техники было множество, впрочем, как и всякой «мелочевки». Занимались разработкой установок, как правило, выпускники нашего факультета. Так что все это было доступно любому из нас. Был своеобразный университетский «виртуальный цех» по производству исследовательского оборудования. Это ускоряло темпы работ и избавляло от лишних трат денег и времени на закупку оборудования – не все, как выяснялось, было нужно, не каждый прибор использовался постоянно. Это не говоря о взаимопомощи интеллектуальной – многие технические проблемы решались сообща: какой-либо ревности, конкуренции я не ощущал. Работы и «новизны» на всех хватало, главным было исследование, а не «железо»: областей приложения сил было множество. Теперь другие времена. Это не ностальгия о прошлом, а попытка описать атмосферу и условия работы в те далекие времена.

Уже в 1965 году мы начали свои эксперименты, но статья с кратким описанием спектрометра вышла несколько позже [4] и приведена здесь в качестве иллюстрации уровня техники эксперимента в отечественных работах начального периода.

На этом спектрометре были выполнены основные исследования, опубликованные в статьях [5–8] и вошедшие в мою кандидатскую диссертацию: «Исследование инверсии циклических молекул методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения». Ее защита состоялась на специализированном совете физического факультета в июне 1969 г.

Оппонентами по диссертации выступали Л.Л. Декабрун и А.И. Маклаков[∞]. Внешний отзыв подписал Э.Т. Липпмаа[∞]. Эта защита надолго осталась в памяти, поскольку все могло закончиться плачевно*. Но судьба миловала. Сразу же после заседания Совета я получил предложение от Ш.Ш. Башкирова[∞] перейти в его группу на только что созданную им кафедру физики твердого тела и заняться спектроскопией ЯМР во внутренних полях. Но такого решения я тогда принять, конечно, не мог.

В дальнейшем созданный нами спектрометр использовался для проведения собственных предварительных температурных экспериментов, а также для проведения физико-химических исследований совместно с коллегами – химиками – вплоть до получения спектрометра Вариан НА-100 D (1969 – 1970 гг.).

В те же годы велись интенсивные разработки отечественных промышленных ЯМР спектрометров высокого разрешения, рабочие параметры которых были близки ^[10]. Наибольший успех сопутствовал группе А.Н. Любимова (40 Мгц на протонах, серия ЦЛА 5535, 4М 5535 г. Москва) и Ю.Л. Клеймана (серия РЯ 2303, 2305 на 60 Мгц для протонов, СКБ аналитического приборостроения АН СССР, г. Ленинград).

Сегодня такой спектрометр может вызвать только улыбку у пользователей ЯМР, хорошо осведомленных о функциональных возможностях современных ЯМР спектрометров для рутинных измерений, не говоря уже о специализированных установках. Но у профессионалов – специалистов ЯМР – отношение будет иное. В конструкции разработанного нами спектрометра было много новых для того времени технических решений. Например, использование дюралюминия для изготовления датчиков ЯМР и полупроводниковых элементов в канале предварительного усиления (предусилителя) сигнала ЯМР, размещенном в непосредственной близости к нему; область измерений до 120К и сегодня не доступна на серийных приборах, относительное разрешение было сопоставимо с параметрами промышленных приборов. Все это – наша история и наше место в области создания отечественной экспериментальной базы ЯМР высокого разрешения – в той области, где остались лишь три фирмы, производящие в настоящее время спектрометры ЯМР: «Брукер» (Германия), «Вариан» (США), «Джеол» (Япония). Отечественные разработки прекратились еще в конце 1960-х – начале 1970-х годов.

* Этот эпизод описан в заметке, посвященной памяти С.А. Альтшулера.

Хочется сделать небольшой комментарий, касающийся работ раннего периода [7, 8], где при изучении конформационных превращений в 1,3-диоксанах при высоких температурах в рядах 2,5-диалкил и 2,5-диалкил-5-алкоксиалкил-1,3-диоксанов наблюдалась цис-транс изомеризация. Это был абсолютно неожиданный результат и первая иллюстрация того, что можно ожидать в ЯМР высокотемпературном эксперименте. Соединения были синтезированы в группе проф. А.В. Богатского^{oo} на кафедре органической химии Одесского госуниверситета. Он же и предложил механизм цис-транс перегруппировки. Открывалось перспективное направление исследований, которые были продолжены одесситами, в результате чего был выполнен ряд квалификационных работ. Но это были сугубо синтетические разработки, которые не входили в сферу моих научных интересов, и я в них участия не принимал. Синтез производных 1,3-диоксанов осуществлялся и в НИХИ им. А.М. Бутлерова в группе Л.К. Юлдашевой, но, к сожалению, на семинаре в Казани наши результаты по обнаружению конфигурационной изомеризации в 1,3-диоксанах не были оценены по достоинству, и лишь Б.А. Арбузов заметил, что все это вполне возможно. Вероятно, из деликатности Б.А. Арбузов не настаивал на проверке этих результатов на веществах, синтезированных в НИХИ. В те годы подобное неприятие данных ЯМР, не совпадающих с данными других методов или с общепринятой точкой зрения, было в порядке вещей (сегодня подвергать сомнению данные ЯМР никому и в голову не придет). И в последующем Б.А. Арбузов был всегда на моей стороне – я говорю только о наших не всегда тривиальных данных ДЯМР. Действительно, видимых механизмов, которые могли бы привести к такой перегруппировке, не было – катализатором выступал йодистый метил (реагент для получения эталонного вещества тетраметилсилана – ТМС), присутствовавший в следовых количествах. Важно отметить, что отечественные работы в области ДЯМР в то время нам не были известны, и возможности обсуждать с кем-либо результаты исследований в нашей стране мы не имели*, а о поездке на стажировку за рубеж можно было только мечтать⁽¹²⁾.

* Вопросы приоритета в области ДЯМР обсуждаются в разделе 4 Главы 2.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Самитов Ю.Ю., Аганов А.В., Виноградов Л.И.

Приборы и техника эксперимента. – 1967. – № 6. – С.111–112

Я.м.р. спектрометр сконструирован на базе постоянного магнита, несколько отличающегося от магнита, описанного в [1] (здесь и далее ссылки по тексту статьи). Кольцеобразное ярмо отлито из мягкой стали СТ-3 и подвергнуто нормализующему отжигу. Внешний диаметр ярма 925 мм, внутренний — 690 мм, ширина 330 мм. Каждая из половин керна ярма образована пакетом, набранным из пяти дисков, отлитых из сплава «магнико» с остаточной индукцией $B = 10$ кГс и коэрцитивной силой $H = 2500$ э. Зазор и диаметр лицевых поверхностей полюсных наконечников 20 и 170 мм, соответственно. Напряженность магнитного поля в зазоре 7631 э.

Опыт конструирования, изготовления и испытания больших постоянных магнитов показывает, что эффективным в увеличении напряженности поля является уменьшение зазора магнита, а не увеличение размеров магнитопровода (исключая сечение). Уменьшение зазора не приводит к заметной потере однородности поля. Для компенсации внешних магнитных помех в зазоре магнита, а также температурного дрейфа поля используется суперстабилизатор магнитного потока на базе микроампервольтметра Ф-116 и усилителя постоянного тока, собранного по балансной схеме.

Ядерная головка изготовлена в виде двух блоков: однокатушечного пробника и радиочастотного моста, укрепленных на суппорте. Корпус пробника изготовлен из красной электролитической меди, предварительно проверенной на отсутствие ферромагнитных включений. Исходя из опыта работы с такими пробниками, можно утверждать, вопреки [2], что указанная медь вполне пригодна для изготовления пробников я.м.р. спектрометров высокого разрешения. В пробнике имеется система термоизоляции образца, целиком изготовленная из тефлона (тетрафторэтилена). Как показал опыт, ввиду малой толщины пробника (15 мм) использование сосуда Дьюара в качестве термоизолятора приводит к резкому ухудшению добротности моста, а следовательно, и его чувствительности. Термостатирующая система поддерживает температуру образца с точностью ± 1 °С в интервале $+120 \div -150$ °С.

Приемник я.м.р. сигналов собран по супергетеродинной схеме с кварцевым генератором. Предварительное усиление я.м.р. сигнала осуществляется каскадным услителем на транзисторах П417. Чувствительность приемника $0,2 \div 0,5$ мкв при отношении сигнал/шум 10 к 1.

В спектрометре имеется система для регистрации модулированных я.м.р. сигналов, состоящая из генератора звуковой частоты с фазовращателем, избирательного усилителя низкой частоты и синхронного детектора с компенсационной схемой для подключения самописца. При регистрации модулированного я.м.р. сигнала наиболее удобно регистрировать центральный сигнал при настройке датчика на дисперсию. Для этого случая характерно наилучшее отношение сигнал/шум [3], а независимость положения сигнала от частоты модуляции позволяет ослабить требования к стабильности частоты звукового генератора.

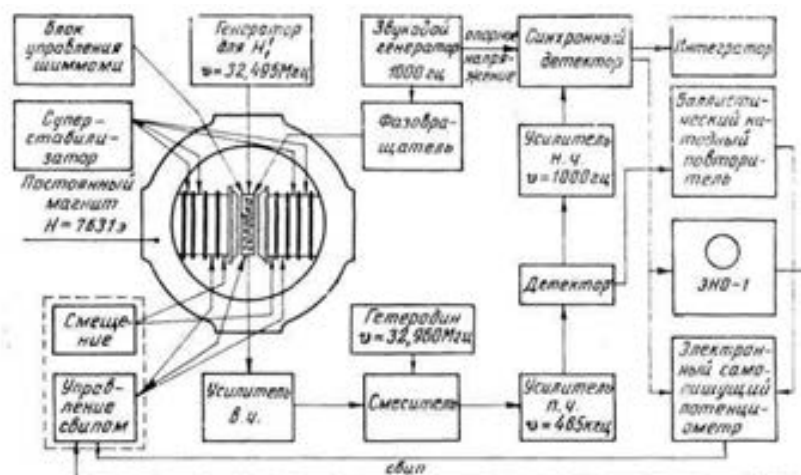


Рис. 1

Электронный самопишущий потенциометр, одновременно являющийся и интегратором, представляет собой полностью переконструированный промышленный самописец. Лентопротяжный механизм заменен барабаном, который приводится во вращение через редуктор синхронным двигателем. На барабан при помощи прижимной планки укрепляются отрезки диаграммной ленты. Ось барабана жестко связана с осью реохорда, осуществляющего линейную развертку поля. Регистрирующая часть самописца также подвергнута небольшой реконструкции. В цепь между выходом потенциометрического моста и входом фазочувствительного усилителя постоянного тока включен переключатель, дающий возможность отключать потенциометрический мост и подавать

исследуемый сигнал на вход усилителя. При этом угол поворота реверсивного двигателя оказывается пропорциональным интегралу напряжения, поданного на вход усилителя. Такая схема электромеханического интегратора позволяет записывать интеграл с точностью $\pm 10\%$.

Относительная разрешающая способность спектрометра оценивалась по спектру необезгаженного этилового эфира и оказалась равной $\sim 2 \cdot 10^{-8}$. Блок-схема спектрометра приведена на рисунке.

Поправка: на рисунке 1 следует читать: «балансный катодный повторитель».

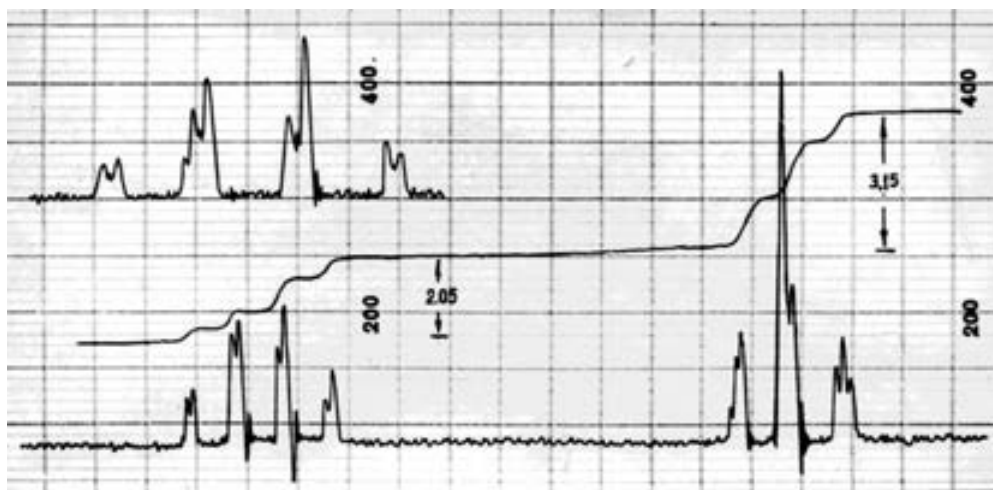


Рис. 2. ЯМР спектр и интеграл спектра необезгаженного этилового эфира ($\nu_0=32,495$ МГц, $t=20^\circ\text{C}$). Приведен в статье с полным описанием спектрометра ВИНТИ №177 – 67 деп., 15 с., 8 рис.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ю. Самитов, ПТЭ, 1961, № 5, 100.
2. Э.Т. Липпмаа, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1962, серия А, № 1, 95.
3. Я.м.р. и э.п.р. спектроскопия, Сб. статей под ред. Андерсона, 1964, «Мир».

1970 – 1986 гг.

ПОСТИГАЕМ «ДИНАМИЧЕСКИЙ ЯМР». ПРОЛЕГОМЕНЫ

После защиты кандидатской диссертации, как у всех нормальных людей, наступила пора раздумий о будущем. Было много предложений, весьма привлекательных, но большей частью с материальной точки зрения. К сожалению, творческая заинтересованность там не просматривалась. К тому времени мы уже приобрели лучший спектрометр из числа тех, что поставлялись в СССР – Вариан НА-100D, США (их было единицы на всю страну). Сами его запустили (совместно с А.И. Хаяровым) и уже успели на нем тайком поработать по ночам до приезда наладчиков фирмы. После наших самоделок спектрометр казался нам верхом технического совершенства, несмотря на то что система термостатирования образца не работала – так было записано в акте приемки спектрометра – случай беспрецедентный. Потом мы ее довели «до ума» и вообще много чего к спектрометру «довесили», дабы расширить его функциональные возможности (см. раздел 2.2 в Главе 2). Лишаться всего этого никак не хотелось, но и перспективы получить статус старшего научного сотрудника в лаборатории ИСОС не просматривались, о чем Ю.Ю. Самитов заявил недвусмысленно. Это было довольно типичное для руководителей того поколения проявление инстинкта самосохранения – «излучать» всех исследователей, ставших самостоятельными. Но не только. «Излучать» специалистов было необходимо, чтобы создавать новые коллективы. Штатное расписание строго соблюдалось. Лишних старших научных сотрудников не полагалось – он должен был быть руководителем группы сотрудников (на кафедрах ситуация была такой же – должности доцентов доставались немногим, а получить на кафедру позицию третьего профессора было практически невозможно). Но жить на зарплату 150 руб. в месяц семейному человеку и в те времена было невозможно. Официальные подработки в виде хоздоговорных работ руководством лаборатории не поощрялись (но велись), а персоналу госбюджетных научных лабораторий длительное время и вовсе запрещались. Было найдено некое компромиссное решение – перейти на кафедру общей физики физического факультета доцентом и продолжать НИР на химическом

факультете. Это предложение исходило от проф. М.М. Зарипова, в то время декана физического факультета. На вопрос: «Как мне быть, жить-то надо? У меня много предложений со стороны», – он ответил очень кратко: «Из университета так просто не уходят. Но, если уже ушел, обратно дороги нет. Должность мы тебе сейчас же дадим, а квартиру тоже получишь, чуть подожди». Он вызвал к себе Р.Б. Тагирова, заведующего кафедрой общей физики, при них я написал заявление на занятие должности старшего преподавателя (с последующим избранием по конкурсу на должность доцента), его тут же завизировали, и я в одночасье оказался в другом коллективе. Это вызвало недовольство Б.А. Арбузова, и он попенял Ю.Ю. Самитову за то, что тот не оставил меня в лаборатории. Все было бы и хорошо, но вместо обещанных 600 часов годовой учебной нагрузки, чтобы я мог вести интенсивную научную работу, мне расписали почти тысячу. Тут уже было не до науки. Другая проблема – в научных исследованиях надо было смещаться в сторону физики. На освоение учебного процесса (по восемь лекций в неделю по всем разделам курса общей физики, все виды физического практикума да разработка методических пособий к нему), на поиски новой темы ушло почти 3 года. Разумеется, была серия «проходных» статей для отчета по результатам совместных исследований по просьбе коллег – химиков, большая часть из них – с чл.-корр. АН СССР А.Н. Пудовиком[∞] и аспирантом химфака Р.Д. Гареевым, с которым у нас сложились дружеские отношения*.

О ДЯМР пришлось позабыть. Поворотным пунктом стала плановая 3-месячная научная стажировка весной 1973 г. в лаборатории ЯМР при кафедре органической химии Московского университета. В те далекие годы все, что было связано с ЯМР в нашей стране, концентрировалось в этой лаборатории. Там мы получали информацию о новых зарубежных книгах (и их пиратские копии), делали копии статей труднодоступных журналов. Все соискатели докторских (и не только) диссертаций проходили через суровый научный семинар лаборатории. Н.М. Сергеев, научный сотрудник лаборатории, дал мне полный список публикаций последних лет и множество копий статей, посвященных динамическому ЯМР. Он был также одним из первопроходцев ДЯМР в нашей стране и, зная о моих

* Впоследствии профессор, заведующий лабораторией Казанского ветеринарного института, ныне академии – великолепный синтетик (он мог «сварить» нужное соединение, даже если это не входило в область его научных интересов, правда, за «плату» – снятие спектров ЯМР его образцов без претензий на соавторство с моей стороны).

поисках новой темы, препроводил это фразой: «Смотри, пробросайся». Видя мое чрезмерное усердие в работе, заведующий лабораторией ЯМР проф. Ю.А. Устынюк[°], впоследствии оказавший сильное влияние на содержание моей докторской диссертации и дальнейшее ее продвижение, пожелал успехов с напутствием: «Ты уж, пожалуйста, не надорвись» (обладая широчайшим кругозором по многим научным, и не только, вопросам, он был «крестным отцом» большинства диссертантов, представлявших свои работы в области применения ЯМР к решению химических задач). Его напутствие я в меру своих сил и скромных финансовых возможностей и исполнил. Но это не мешало работе. Семья и заботы о ней остались в Казани, воскресные дни надо было чем-то заполнять. За время стажировки побывал на всех театральные представлениях Москвы, кроме одного – спектакля «Гамлет» в театре на Таганке с участием В. Высоцкого – добыть билеты так и не удалось, естественно, посетил и все музеи*.

За три месяца стажировки удалось наверстать упущения. Уже в 1974 году появилась первая статья по ДЯМР [85], посвященная исследованию стереодинамики в комплексах хлорного олова с фосфорорганическими лигандами. Она и положила начало работе над докторской диссертацией (здесь и далее ссылки даны по Списку основных публикаций). Но предназначалась эта статья также для кандидатской диссертации моего ближайшего сподвижника по ЯМР лаборатории А.А. Мусиной (Нафиковой после замужества), а структурная часть – для кандидатской диссертации химика-синтетика И.Я. Курамшина.

К этому периоду относится приглашение А.Н. Пудовика, в то время директора ИОФХа, возглавить там лабораторию радиоспектроскопии** с заверениями о предоставлении квартиры – главной «морковки» в те времена. По ряду причин этического характера я предложение не принял, а квартира мне была уже обещана ректором университета М.Т. Нужиным.

* В академии ЦК КПСС, где проходил курсы повышения квалификации через аспирантуру мой товарищ М.М. Галимов, работник прокуратуры Республики Татарстан (в то время ТАССР), по вторникам работала выездная билетная касса «Театральная Москва» и была возможность приобрести билеты (заодно и отовариться в недорогом буфете в годы тотального дефицита). Но на «Гамлета» с участием В.В. Высоцкого была персональная разрядка, и свои билеты он не уступил.

** В 1978 году руководителем группы ЯМР спектроскопии в ИОФХ назначили А.А. Мусину (1940 – 2010), перешедшую в эту лабораторию из нашей ЯМР группы в Казанском университете.

Собственно и следующие публикации 1976 г. [86а, 86б] рассматривались как продолжение работы над новой темой. Ю.Ю. Самитов настойчиво рекомендовал мне заняться исследованиями процессов пермутации (политопными перегруппировками) в пентакоординированных фосфоранах (заставить он уже не мог). Я вначале уклонялся, а потом и открыто отказался от этой темы, и она благополучно и к моему большому удовольствию перешла к А.А. Мусиной. В этой теме ничего нового в плане развития ДЯМР и его приложений не было. Мы же находились у истоков ДЯМР, и в этой области просматривались большие перспективы. Этим я и решил заниматься. Именно в этой области впоследствии были получены основополагающие результаты, и мы были участниками процесса, в результате которого ДЯМР стал инструментом повседневной практики ЯМР исследований.

Все возможные механизмы перегруппировок (псевдовращение Берри, «турникетный» и т.п.) были уже теоретически описаны. А новые спектроструктурные корреляции, которые вытекали из этих исследований, были темой самого Ю.Ю. Самитова и А.А. Мусиной и к этой теме Ю.Ю. Самитов никого не подпускал. К тому времени у меня уже был печальный опыт. Из нашей совместной статьи с Р.Д. Гареевым, в которой были получены новые данные по корреляции протон-фосфорных констант спин-спинового взаимодействия, Ю.Ю. Самитов мою фамилию вычеркнул, заявив, что это не его (Аганова) тема. В то же время, в многочисленных диссертационных работах уже активно использовались различные методики ДЯМР и мои наработки, практически во всех работах я принимал участие. Но в числе соавторов моя фамилия никогда не появлялась (ее удалял Ю.Ю., чем ставил в неловкое положение моих молодых коллег). Но эти две статьи послужили толчком для комплексного исследования так называемых политопных перегруппировок в других пента- и гексакоординированных структурах, фосфоротропных перегруппировок в моноциклических фосфоранах, результаты которого вошли в мою докторскую диссертацию. Эта статья [86 б] важна в том плане, что в ней отразился мой первый и удачный опыт использования квантовой химии для решения спектральных и структурных задач в сложных системах. Но это было основной темой Р.М. Аминовой – в последующем одного из ведущих в стране специалистов в этой области, ныне профессора кафедры химической физики Казанского университета. Наши совместные публикации не очень поощрялись Самитовым, но и не ограничивались. Р.М. Аминова и А.А. Мусина были весьма

авторитетными и самодостаточными специалистами, и к тому же у нас сложились дружеские отношения – мы почти одновременно появились в лаборатории ЯМР на химфаке в период ее создания. Скептическое отношение многих ЯМР экспериментаторов того времени к подобным расчетам хорошо известно. Ими экспериментаторы за редким исключением (например, Н.М. Сергеев, Ю.А. Устынюк), в лучшем случае, украшали работы, пытаясь объяснить наблюдаемые закономерности, используя ограниченные возможности методов квантовой химии. Совсем другое дело сегодня, когда квантово-химические расчеты структуры и свойства сложных молекулярных систем приобрели предсказательную силу.

Исследование заторможенного вращения вокруг частично двойной амидной связи в амидах (продуктах взаимодействия ацилизоцианатов с замещенными амидами) уже тогда было классикой ДЯМР и особого научного интереса в плане развития метода ДЯМР не представляло. Но здесь, кроме вращения вокруг амидной связи, ожидалась цис-транс и Z-E изомеризация, т.е. долгожданная сложная молекулярная динамика, усложненная влиянием растворителя (в амидах это хорошо изучено). Последовала серия статей [88 а – в] и др., вошедших впоследствии в кандидатскую диссертацию сотрудницы нашей лаборатории А.З. Назыровой (1990) и в докторскую диссертацию Н.Н. Зобовой – руководителя синтетических работ, в то время доцента кафедры органической химии университета. Вся часть ДЯМР исследований амидинов отдельной главой вошла и в мою докторскую диссертацию. Это были физиологически и биологически активные вещества, уже просматривалась их взаимосвязь с пороговой концентрацией вещества в растворах. Но по ряду причин работу продолжить не удалось*.

В 1978 г. вышла наша статья [61а], положившая начало многолетнему и плодотворному сотрудничеству с НИХИ им. А.М. Бутлерова, с Б.А. Арбузовым и практически со всеми сотрудниками института. Она была посвящена стереодинамике фталилсульфита и фталилселенита. Надо сказать, что тему «спектроструктурные корреляции в гетероциклических соединениях» вел сам Ю.Ю. Самитов с давних времен и, формально, я вторгся в чужую тематику. Но оказалось, что эта тема неразрывно связана со

* После защиты докторской диссертации в 1983 году Нина Николаевна Зобова (в замужестве Сарро) перешла работать в Казанский сельскохозяйственный институт (ныне Академия) в качестве заведующего кафедрой химии, но скончалась (9.04.1993) после тяжелой продолжительной болезни.

стереодинамическими исследованиями, поскольку семичленные и большего размера гетероциклы большей частью представляют собой набор взаимопревращающихся структур – конформаций. Интерпретация температурной эволюции спектров ЯМР, которую дал Ю.Ю. Самитов, расходилась с предположениями химика-синтетика Е.Н. Климовицкого^о, который достаточно свободно ориентировался в ЯМР, хотя для структурной идентификации в качестве основного метода в своей работе использовал метод дипольных моментов и ИК спектроскопию. А потому этой, как оказалось в действительности, нетривиальной задачей ДЯМР было предложено заняться мне – куратору ДЯМР исследований в лаборатории. Вскоре вся эта тематика, т.е. все стереодинамические исследования обширного класса 1,3,2-семичленных гетероциклов с планарным фрагментом в кольце с различными функциональными группами во втором положении и восьмичленными аналогами перешла плавно ко мне и к нашему совместно с Ю.Ю. Самитовым аспиранту В.В. Ключкову. В те далекие времена право на самостоятельное научное руководство нам, молодым кандидатам наук, получить было проблематично. На такую мою просьбу Ш.Т. Хабибуллин^о, бывший в то время проректором по науке университета, сказал, как отрезал: «Что, хочешь заставить делать себе докторскую диссертацию?» И такая реакция, несмотря на исключительно доброе ко мне отношение во всем. Эти соединения оказались на редкость удобными в качестве физических моделей для развития подходов и методик ДЯМР, и успех был в немалой степени достигнут благодаря весьма плодотворному и продолжавшемуся многие годы сотрудничеству с Е.Н. Климовицким.

И с этого момента начался целенаправленный подбор соединений под конкретный цикл ЯМР исследований сложной динамики молекулярных систем. Всю синтетическую часть курировал Б.А. Арбузов, посвященный в программу работы моей группы даже в большей степени, чем Ю.Ю. Самитов, который в эти годы был серьезно болен и не столь активно вмешивался в мою работу и вообще в работу лаборатории – вся административная работа в явочном порядке легла на меня.

Из цикла работ этого периода выделяются исследования по обнаружению нового типа таутомерных перегруппировок в моноциклических фосфоранах [80 – 82]. По словам профессора Л.П. Олехновича^о – моего оппонента по докторской диссертации и крупного специалиста в области молекулярной динамики (он возглавлял кафедру в университете г. Ростова-на-Дону), – нас ожидал большой успех в случае прямого доказательства таутомерных

превращений через биполярный ион. Работа в этом направлении велась весьма интенсивно. Но не судьба: мой главный партнер по этим исследованиям химик-синтетик проф. Н.А. Полежаева после автомобильной аварии реально работать уже не могла. А у других синтетиков должного опыта работы с этими «капризными» соединениями не было (это весьма специфические соединения, неустойчивые, легко разлагающиеся при доступе атмосферной влаги и т.д.). Нужные для повторных экспериментов вещества синтезировал Р.Д. Гареев. К слову, также не удалось завершить полный цикл исследований циклических и гетероциклических производных трех- и пятивалентной сурьмы. Успешно продвигавшаяся работа с блестящим химиком-синтетиком Ю.М. Мареевым прервалась, поскольку он уволился из НИХИ им. А.М. Бутлерова и отошел от науки. В планах работы с ним были и борсодержащие соединения – для завершения цикла работ, посвященных роли функциональной группы (атома) во втором положении в стереодинамике 1, 3 – гетероциклов среднего размера.

Структурные исследования этих соединений служили главной цели – выявлению и расширению границ применимости одномерной динамической спектроскопии, разработке соответствующих подходов, методик и установлению закономерностей молекулярных перегруппировок в различных классах соединений. Прежде всего, это касалось техники и условий эксперимента. В деталях это описано в разделе 2.2 Главы 2 и в монографии [9], но и там многое осталось «за кадром»⁽¹³⁾. Здесь же достаточно сказать, что мы довели нижнюю границу измерений с калиброванным отсчетом температуры до 110К, что в совокупности с разработанными методиками эксперимента позволяло измерять активационные барьеры молекулярных перегруппировок в интервале 5,5 – 23 ккал/моль (23 – 50 кДж/моль).

Начало этого цикла работ ознаменовалось публикацией выдающейся работы Г. Бинша – гения, со слов академика В.И. Минкина, изменившей всю методологию одномерного ДЯМР [56]. К этому времени наша группа ДЯМР уже полностью преодолела примерно 12-летнее отставание от зарубежных исследователей (мы стартовали позже именно на это время) и работала в режиме паритетной конкуренции с ними. Появление коммерческих программ для расчета спектров ЯМР в условиях химического обмена серии DNMR(ДЯМР), последняя из которых была опубликована в 1978 году [57], резко стимулировало работы в этой области. Но они были труднодоступны, и мы работали с программами, которые были разработаны в нашей группе В.В. Ключковым в эти же годы.

Появилась эйфория универсальности и непогрешимости так называемого метода анализа формы линии (АПФЛ) – она явно прослеживалась в периодической и монографической литературе [58, 59]. Однако мы изначально шли в несколько ином направлении – поиске примеров, когда этот метод имеет ограничения. Тому способствовал ряд обстоятельств: для проведения экспериментов была возможность синтезировать модельный ряд соединений с различными типами обменных процессов, и освоены все известные на то время методики ДЯМР. Но, пожалуй, главное – модифицированный спектрометр позволял проводить измерения в рекордном диапазоне низких температур. Мы были не одиноки в своих сомнениях относительно реальных возможностей метода АПФЛ, и практически одновременно появилось несколько публикаций, включая наши [60а, 60б, 61б], посвященных проблемам применения ДЯМР. Но мы продвинулись дальше, поскольку предложили и способы их преодоления [62]. В нашей обзорной статье [52] подведен итог почти тридцатилетнему развитию этой очень красивой области исследования – ЯМР в системах с химическим обменом, в становлении которой мы принимали самое активное участие. Она приведена ниже после технического редактирования. Итогом данного цикла работ была докторская диссертация «Спектроскопия ЯМР и молекулярная динамика органических производных элементов V и IV групп» по физической химии, представленная к защите в 1986 году в НИИ ФОХ Ростовского (Южного федерального) университета. В то время это был ведущий центр страны в области молекулярного дизайна и молекулярной динамики, который возглавляет академик РАН В.И. Минкин. Оппонентами по диссертации выступали также Р.З. Сагдеев[∞] и Н.М. Сергеев. Отзыв ведущей организации – Института высокомолекулярных соединений АН СССР (Ленинград, ныне ИВС РАН, Санкт-Петербург) – подготовил проф. А.И. Кольцов*.

* К большому сожалению, подробной информации о деятельности проф. А.И. Кольцова найти не удалось. Он рано ушел из жизни, и остались лишь личные воспоминания, как об интеллигенте с большой буквы, исключительно доброжелательном и в то же время чрезвычайно требовательном человеке. Меня поразила его пунктуальность – все замечания по моей диссертации были «разложены по полочкам» в школьной тетради, и каждое мы обсудили в деталях. Он в большей степени специализировался в области спектроскопии полимеров. А.И. Кольцов – соавтор одной из первых отечественных монографий в области ЯМР: Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР спектроскопия в органической химии. Ленинград: Изд-во Химия, Ленинградское отд-е., 1983, 261 с. А.И. Кольцов планировал издание серии монографий «The Latest NMR Research in Russia» с участием в качестве авторов ведущих российских специалистов в

Вероятно, все диссертационные работы по физической химии ученых Казани, многочисленные профильные ЯМР работы соискателей страны прошли через семинар и диссертационный совет университета Ростова-на-Дону, чему способствовали исключительно деловая и доброжелательная атмосфера, царившая при обсуждении работ. Другое дело, общая атмосфера в стране в те годы, которая омрачала радость от успешной защиты. Отмечать ее с участием членов Совета и оппонентов настойчиво «не советовали», дабы, как сегодня сформулировали бы, «исключить коррупционную составляющую». Добавим сюда тотальную в те годы борьбу с алкоголизмом, временами настолько абсурдную, что накануне защиты в Тбилиси во время конференции мне с большим трудом помогли раздобыть только вино (коньяка в продаже не было совсем). Случалось, что отменяли и решения Советов по защите диссертаций, а потому все были очень осторожны в части «отмечания» таких событий. Все наилучшим образом организовал научный сотрудник лаборатории ЯМР Николай Иванович Борисенко, и это была история, почти детективная[∞].

Эпоха продолжавшегося тоталитаризма, несмотря на достаточно частую смену глав государства по причине их ухода из жизни в мир иной, не переставала удивлять и другими глупостями. Например, при Ю.В. Андропове отлавливали в рабочее время людей на вокзалах, в магазинах или парикмахерских и требовали оправдания, почему он не на рабочем месте – это была кампания по усилению трудовой дисциплины. Все это сегодня, в эпоху вседозволенности, представляется невероятным, выдуманым. Отнюдь.

области ЯМР. Он был составителем и научным редактором первого тома [78]. В подготовке следующего тома я обещал принять участие, но уже на начальном этапе из-за кончины А.И. Кольцова работа прервалась.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПРИЛОЖЕНИЯ ЯМР К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА

Аганов А.В., Ключков В.В., Самитов Ю.Ю.

Успехи химии. 1985. – Вып. 10, т. LIV. – С.1585-1612

I. ВВЕДЕНИЕ

Со времени выхода в свет первых основополагающих работ [1 – 6, здесь и далее даны ссылки по статье] было опубликовано немало обзоров и монографий, в которых обобщены результаты кинетических исследований методом ЯМР. Сведения общего характера можно найти в [7 – 17]. Более глубокое изложение основ теории, метода и приложений дано в обзорах [18 – 24]. Справочную информацию о публикациях 1970 – 1974 гг. можно найти в периодическом издании [25]. Появление в 1975 г. фундаментального сборника [26] обзорных статей по всем важнейшим вопросам динамического ЯМР (ДЯМР) ознаменовало завершение первого этапа его развития и становления. Обзоры следующего периода были посвящены ряду специальных вопросов, в частности динамической спектроскопии ЯМР ^{13}C [27] и ее приложениям к изучению динамики металлкарбонильных [28] и циклических органических [29] соединений; применению методов анализа полной формы линии для установления схемы химического обмена [30]. Не остались без внимания и физические аспекты теории, описывающей влияние химического обмена на релаксационные процессы [31], и исследования «быстрой кинетики» [32]. Особо следует выделить появление первой книги по общей теории ЯМР химически обменивающихся систем [33] и первой монографии, посвященной методическим аспектам ДЯМР [34].

Известны несколько разновидностей метода ДЯМР. Неселективный импульсный ЯМР – это самостоятельный метод как в плане теории и методики получения спектральных и кинетических данных, так и в плане техники эксперимента. Основы его в приложении к кинетическим исследованиям изложены в [35].

ЯМР-Фурье-спектрометры позволяют осуществлять эксперименты и в селективном импульсном режиме. В связи с этим использование времен релаксации T_1 , и T_2 , соответствующих ядерным переходам между отдельными энергетическими подуровнями, наряду с химическим сдвигом δ и константой спин-спинового взаимодействия J , стало обычным явлением при комплексном

исследовании химических систем. Такой же универсальности следует ожидать и при кинетических исследованиях в ближайшем будущем.

Метод ДЯМР в стационарном режиме оперирует в диапазоне констант скорости реакции $10^{-1} \div 10^5 \text{ с}^{-1}$ (на ядрах ^1H). Селективные импульсные методики не только существенно расширяют границы этого диапазона (в некоторых случаях от 10^{-2} до 10^6 с^{-1}), но иногда могут дать уникальную информацию о механизмах процессов сложного химического обмена. Сейчас стало возможным проведение кинетических исследований при весьма низкой концентрации магнитных ядер (в газах, в растворах при бесконечном разбавлении, но высоком естественном содержании магнитных ядер в образце, на ядрах ^{13}C и ^{15}N без обогащения в обычных растворах и т. д.).

Приложения ЯМР к кинетическим исследованиям чрезвычайно разнообразны и многочисленны. Достаточно полный обзор исследований, выполненных в последние годы, может быть дан лишь в рамках сборника, аналогичного [26].

В данном обзоре* мы рассмотрим новые аспекты применения ЯМР-спектроскопии к исследованию систем со сложным химическим обменом, возможности и области применения новых специальных методик. Большей частью будут цитироваться наиболее значительные публикации последних лет. Краткую информацию о работах, опубликованных в 1979 – 1983 гг., можно найти в справочном периодическом издании [36].

II. ЯМР В СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМ ОБМЕНОМ. ВОПРОСЫ АНАЛИЗА ПОЛНОЙ ФОРМЫ ЛИНИИ

1. Основные положения теории. Многопараметровый обмен. Затруднения и границы применимости

Наиболее интересная и важная область использования анализа полной формы линии ЯМР в системах с химическим обменом (АПФЛ ДЯМР)¹ — изучение механизмов внутри- и межмолекулярного обмена в химических системах, где число обменных позиций более двух, а переходы между ними характеризуются разными константами скорости. И хотя теория, описывающая воздействие химического

* Примечание редактора. Эта работа подводит некий итог развития теории и методов так называемой одномерной ЯМР спектроскопии систем с химическим обменом. Правила оформления статей того времени сохранены.

¹ Терминология обсуждается в [25] (1973, с. 218) и в [26, 34].

обмена на спектры ЯМР, в общем виде построена, при интерпретации температурной зависимости спектров и анализе кинетических и активационных параметров химического обмена встречаются серьезные трудности, которые, вероятно, не всегда преодолимы. Изучение этих вопросов не нашло отражения в цитированных выше обзорных статьях.

Общие положения теории для многостороннего обмена в системах, в которых отсутствует не прямое спин-спиновое взаимодействие ядерных спинов, были сформулированы в рамках стохастической теории в работах [3, 4]. В другом подходе [5] используются модифицированные уравнения Блоха. В обобщенном виде теория изложена в работе [37]. Подробное обсуждение этого вопроса можно найти в [18, 31], мы же ограничимся только краткими замечаниями.

Рассмотрим совокупность магнитных ядер, которые могут совершать хаотические перескоки между n различными магнитными окружениями (положениями равновесия). Охарактеризуем эти магнитные окружения набором частот ларморовой прецессии ω_r и времен спин-спиновой релаксации $*T_{2r}$ (не учитывающих эффекты химического обмена). Индекс r обозначает положение равновесия ($r=1\dots n$). Во вращающейся системе координат уравнение, описывающее движение x_y -компоненты макроскопической намагниченности $M_{xy}=M_x+iM_y$ в этих положениях равновесия в условиях медленного прохождения, можно представить в обобщенном виде [34]:

$$\left\{-*T_{2r}^{-1} + i(\omega_r - \omega)\right\} M_{xy}^r + \sum_s K_{sr} M_{xy}^s + i\omega_1 M_0 P_r = 0. \quad (1)$$

Здесь ω_1 — угловая частота радиочастотного поля; M_0 — равновесная намагниченность, P_r — вероятность пребывания ядер в положении r , причем $\sum_{r=1}^n P_r = 1$; $K_{rr} = -\tau_r^{-1}$, $K_{rs} = k_{rs}$, где τ_r — время жизни ядра в положении r , а k_{rs} — константа скорости перехода ядер из положения r в положение s ; $-\sum_s k_{rs} = \tau_r^{-1}$.

Решая систему n линейных уравнений (1) относительно M_{xy} и имея в виду, что $M_{xy} = \sum_{r=1}^n M_{xy}^r$, можно найти искомую функцию формы линии. Удобно результаты решения этой системы уравнений представить в матричном виде. Тогда функция формы линии Y (для компоненты поглощения) может быть записана как

$$Y \cong \text{Re} \left\{ P \cdot \left[-T_2^{-1} + i(\Omega - \omega) \right] + K^{-1} \cdot 1 \right\}, \quad (2)$$

где Re — действительная компонента; K — матрица обмена n -го порядка, элементы которой те же, что и в уравнении (1); T_2^{-1} и Ω — диагональные матрицы с элементами T_{2r} и ω_r ; 1 — единичная матрица-столбец, P — матрица-строка с элементами P_r . Это уравнение легко решается на ЭВМ, снабженной транслятором для работы в поле комплексных чисел.

Квантово-механическая теория, описывающая влияние химического обмена на спектры ЯМР, была впервые предложена Капланом [6] и основана на рассмотрении эволюции матрицы плотности спиновой системы в Гильбертовом представлении (подробное описание спектров ЯМР с помощью матрицы плотности дано в [20, 38]). Рассмотрим вкратце основные положения этой теории.

Пусть ψ — волновая функция «чистого» состояния, которую можно разложить в ряд по базисным функциям Φ_n : $\psi = \sum_n C_n \Phi_n$,

$p_{ij} = C_i C_j^*$. Коэффициенты C_i и комплексно сопряженные им C_j^* включают всю временную зависимость состояния системы. Среднее значение физической величины Q , которой соответствует квантово-механический оператор \hat{Q} , определяется в виде

$$\langle Q \rangle = \langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = \sum_{m,k} C_m^* C_k \langle \Phi_m | \hat{Q} | \Phi_k \rangle = \sum_{m,k} p_{mk} \langle \Phi_m | \hat{Q} | \Phi_k \rangle,$$

где элементы матрицы плотности p_{mk} можно представить как результат действия оператора матрицы плотности \hat{P} :

$$p_{mk} = C_k C_m^* = \langle \Phi_k | \hat{P} | \Phi_m \rangle.$$

Тогда

$$\langle Q \rangle = \sum_{m,k} \langle \Phi_k | \hat{P} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \hat{Q} | \Phi_k \rangle = \sum_k \langle \Phi_k | \hat{P} \hat{Q} | \Phi_k \rangle = \text{Tr} \hat{P} \hat{Q} = \text{Tr} \hat{Q} \hat{P}.$$

Таким образом, $\langle Q \rangle$ не зависит от выбора базисных функций Φ_n . Спиновое состояние такой макроскопической системы, как вещество в датчике ЯМР-спектрометра, представляет собой смесь состояний с соответствующими волновыми функциями и не может быть описано одной волновой функцией. Однако такую систему можно описать с помощью общей системы базисных функций Φ_n и матрицы плотности ρ с усредненными по ансамблю коэффициентами ρ_{km} [34]:

$$\rho_{km} = \overline{C_k C_m^*} = \langle \Phi_k | \widehat{P} | \Phi_m \rangle = \langle \Phi_k | \widehat{\rho} | \Phi_m \rangle.$$

Тогда среднее по ансамблю систем значение ожидаемой физической величины Q определяется соотношением:

$$\langle \overline{Q} \rangle = Tr \widehat{Q} \widehat{\rho}.$$

Принимая, что гамильтониан одинаков для всех членов ансамбля, временное уравнение Шредингера можно записать в виде:

$$d\widehat{\rho}/dt = \frac{i}{\hbar} [\widehat{\rho}, \widehat{\mathcal{H}}]. \quad (3)$$

Волновую функцию ψ можно представить в виде произведения пространственной и спиновой волновых функций. При описании ЯМР рассматриваются только спиновые функции. Базисными функциями для ядер со спином $1/2$ являются собственные функции α и β оператора \widehat{I}_z (z -компоненты оператора спинового момента \widehat{I}).

Спин-гамильтониан группы одинаковых ядерных спинов во вращающейся системе координат можно представить в виде;

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_1 = \sum_i (\nu_i - \nu) \widehat{I}_{zi} + \sum_{i<j} J_{ij} \widehat{I}_i \widehat{I}_j + \sum_i \nu_1 \widehat{I}_{xi}. \quad (4)$$

Здесь индексы i и j относятся к индивидуальным спином, J_{ij} — константа спин-спинового взаимодействия, $\nu_i = \omega_i/2\pi$, $\nu_1 \widehat{I}_{xi}$ описывает взаимодействие с радиочастотным полем H_1 частоты ν_1 , \widehat{I}_x — x -компонента спинового оператора \widehat{I} .

Для описания резонансного поглощения в условиях медленного прохождения ($d\widehat{\rho}/dt = 0$), отсутствия насыщения и химического обмена в правую часть уравнения (3) достаточно ввести релаксационный член — $\widehat{\rho}^* T_2^{-1}$:

$$i[\widehat{\rho}, \widehat{\mathcal{H}}] - \widehat{\rho}^* T_2^{-1} = 0. \quad (5)$$

Форма линии резонансного поглощения описывается функцией

$$Y(\nu) = \text{Im} \left(Tr \widehat{\rho} \sum_i \widehat{I}_i^+ \right),$$

где Im означает мнимую часть выражения в скобках, $\widehat{I}^+ = \widehat{I}_x + i\widehat{I}_y$, а компоненты оператора $\widehat{\rho}$ находят из решения уравнения (5).

Эффекты химического обмена учитываются включением в уравнение (5) члена $(\widehat{\rho}^{\text{п.о.}} - \widehat{\rho})\tau^{-1}$, где $\tau(k^{-1})$ — среднее время жизни в равновесных состояниях; $\widehat{\rho}^{\text{п.о.}} = \chi \widehat{\rho} \chi^{-1}$. Элементы оператора обмена

$\widehat{\chi}$ в простейшем случае взаимного обмена в системе спинов одного сорта определяются следующим образом:

$$\chi_{kl} = \langle \Phi_l | \widehat{\chi} | \Phi_k \rangle. \quad (6)$$

Следовательно, элементы матрицы плотности после обмена $\rho^{\text{п.о.}}$ равны:

$$\rho_{kl}^{\text{п.о.}} = \sum_{nm} \chi_{kl} \rho_{nm} \chi_{ml}.$$

Тогда уравнение (5) при наличии обмена можно переписать в виде [39, 40]:

$$k \left(\sum_{nm} \chi_{kn} \rho_{nm} \chi_{ml} - \rho_{kl} \right) - \frac{\rho_{kl}}{T_2} + i [\widehat{\rho}, \widehat{\mathcal{H}}]_{kl} = 0, \quad (7)$$

где

$$i [\widehat{\rho}, \widehat{\mathcal{H}}]_{kl} = i \rho_{kl} \left\{ \sum_i (v_i - v) \left[(\widehat{I}_z^i)_{kk} - (\widehat{I}_z^i)_{ll} \right] + \sum_{i < j} \left[(\widehat{I}_z^i \widehat{I}_z^j)_{kk} - (\widehat{I}_z^i \widehat{I}_z^j)_{ll} \right] \right\} + \\ + \frac{i}{2} \sum_{i < j} J_{ij} \left[\rho, \widehat{I}_+^i \widehat{I}_-^j + \widehat{I}_-^i \widehat{I}_+^j \right]_{kl} + i v_1 (\rho_{kk} - \rho_{ll}) \sum_i (\widehat{I}_x^i)_{kl}.$$

Принимая во внимание, что $H_1 \ll H_0$, последний член в уравнении (7) можно заменить постоянной iC .

Для описания более сложных случаев химического обмена, таких как невзаимный обмен, межмолекулярный обмен, обмен в системе разнородных ядерных спинов или систем с многопараметровым обменом и т.п., теория, основанная на использовании операторов обмена вида (6), неприменима; необходимо иное определение элементов матрицы плотности и матрицы обмена. В дальнейшем подход, основанный на использовании уравнения (3) в Гильбертовом представлении, был развит и применен к анализу обменных эффектов в разнообразных спиновых системах [33, 41, 42].

Более распространено и, вероятно, более удобно при изучении многопараметрового обмена проведение расчетов формы линии, основанных на методе унифицированной матрицы плотности Бинша [21, 43 – 46], в котором используется предложенная в [18] запись уравнения (3) в представлении Лиувилля:

$$d\widehat{\rho}/dt = -i\widehat{\mathcal{L}}\widehat{\rho}.$$

Элементы матрицы оператора Лиувилля состояются из матричных элементов оператора спин-гамильтониана системы (в с^{-1}) следующим образом:

$$L_{\mu\nu, k\lambda} = 2\pi \left[\mathcal{H}_{\mu k} \delta_{\nu\lambda} - \mathcal{H}_{\lambda\nu} \delta_{k\mu} \right],$$

где δ — символ Кронекера.

Используя такое представление матрицы плотности $\vec{\rho}$, Бинш [43] удачно объединил возможные варианты обмена, включая и межмолекулярный обмен.

Если система разбивается на r невзаимодействующих и не зависящих друг от друга подсистем, то можно сформировать общий вектор системы $\vec{\rho}_l$, в пространстве l , являющемся суммой подпространств $\vec{\rho}_r$. Элементами этого вектора являются ρ_r с множителями $f_r = nm_r P_r \left(\sum_r^n m_r \right)^{-1}$, где m_r — число ядер (со спином 1/2), P_r — относительная заселенность подсистемы r , n — число типов подсистемы. Предполагается, что релаксационные процессы и эффекты химического обмена могут быть учтены при описании временной зависимости $\vec{\rho}_l$ путем включения соответствующих операторов $\vec{R}_l, \vec{\chi}_l$, определяемых в пространстве $\vec{\rho}_l$:

$$d\vec{\rho}_l/dt = (-i\mathcal{L}_l + R_l + \chi_l)\vec{\rho}_l \equiv M\vec{\rho}_l. \quad (8)$$

Матрица релаксационного оператора R_l содержит только диагональные элементы $*T_2$. При описании внутримолекулярного обмена матрица оператора обмена χ_l согласно [40] может быть составлена из элементов:

$$\chi_{\mu_r \nu_r k_s \lambda_s} = \delta_{\mu k} \delta_{\nu \lambda} \left[-\delta_{\mu s} \sum_{i(\neq r)} k_{ri} + (1 - \delta_{rs}) k_{sr} \right],$$

где k_{sr} — константа скорости перехода спина из состояния s в состояние r , имеющая тот же смысл, что и в уравнении (1).

В условиях стационарного ЯМР уравнение (8) принимает вид:

$$(-i\mathcal{L}_l + R_l + \chi_l)\vec{\rho}_l = 0. \quad (9)$$

Удобнее представлять оператор $\hat{\mathcal{L}}$ как сумму операторов $\hat{\mathcal{L}}_0 + \hat{\mathcal{L}}_1$. Элементы оператора $\hat{\mathcal{L}}_0$ состояются из элементов гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_0$ (4), описывающего взаимодействие спиновой системы с полем H_0 , а $\hat{\mathcal{L}}_1$ — из элементов гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_1$. Тогда уравнение (9) приобретает вид:

$$(-i\mathcal{L}_{0l} + R_l + \chi_l)\vec{\rho}_l = i\mathcal{L}_1\vec{\rho}_l = i\vec{\sigma} \text{ или } M_0\vec{\rho}_l = i\vec{\sigma}.$$

Комплексная намагниченность описывается выражением:

$$G = (\vec{I} + \vec{\rho}_l) = i(\vec{I}^+ M_0^{-1} \vec{\sigma}).$$

Здесь $\vec{I} = \sum_i I_i^+$, а $\vec{\sigma}$ для внутримолекулярного обмена определена элементами $\sigma_{\mu\nu} = CP_r \beta_{\mu\nu}$, где $\beta_{\mu\nu} = 1$, если μ и ν относятся к собственным значениям I_z , отличающимся на 1, и равно 0 в остальных случаях. Функция ЯМР-поглощения определяется как

$$Y = \text{Im}(G) = \text{Re}\left(-C\left\{\vec{I}^+ [-i\mathcal{L}_{0l} + R_l + \chi_l]^{-1} \vec{\sigma}\right\}\right). \quad (10)$$

Размерность матрицы M_0 в общем случае определяется соотношением $\sum_{r=1}^n (2^{2m_r})$ (n — число равновесных положений). Но поскольку многие элементы векторов \vec{I} и $\vec{\sigma}$ равны 0, то размерность используемых матриц понижается до $\sum_r W_r$, где W_r — максимальное число возможных переходов для отдельных систем в положении r .

В тех случаях, когда ЭВМ не снабжена транслятором для работы в поле комплексных чисел, уравнение (10) можно решить, используя методику, предложенную в [45].

Итак, в результате решения уравнений (2) или (10) можно получить функцию, описывающую форму линии ЯМР, которая в общем случае зависит от нескольких переменных:

$$Y = Y\left(C_0, v_{ri}, {}^*T_{2ri}, J_{ij}^{(r)}, P_r, k_{rs}\right). \quad (11)$$

Предполагается, что константы k_{rs} , входящие в уравнения (2) и (11), являются взаимно независимыми. Это означает, что только при таком условии с величинами k_{rs} , полученными из анализа формы линии, описываемой уравнением (11), можно сопоставить истинные значения соответствующих активационных параметров ΔH_{rs}^\ddagger , ΔS_{rs}^\ddagger , ΔG_{rs}^\ddagger . Однако, как будет проиллюстрировано далее, это условие далеко не всегда выполняется. Интерпретация температурной зависимости спектров ЯМР таких молекул представляет собой весьма сложную задачу, решение которой в общем виде не найдено.

Безусловно, более или менее успешное решение задачи возможно, когда известны параметры ЯМР спектров обменных партнеров, входящие в функцию Y , т.е. когда предел медленного обмена достигнут, проведено полное отнесение линий и учтены (если это возможно) различные эффекты, влияющие на эти параметры. Следующий этап — составление матриц обмена, соответствующих различным вариантам обмена (из числа возможных вариантов, естественно, исключая те, которые не различимы спектрально [47]). На первый взгляд, этим проблема исчерпывается, и дело только за

вычислительными процедурами, успех которых целиком определяется сложностью обменивающейся спин-системы и возможностями ЭВМ (в том числе программным обеспечением). На самом деле вопрос значительно сложнее. Уравнения (2) и (10) не дают однозначного решения — даже при единственно возможном варианте обмена разным наборам переменных k_{rs} могут соответствовать одинаковые функции формы линии. Например, подобная неоднозначность может наблюдаться в простейшем случае двустороннего невзаимного обмена при значительной температурной зависимости относительных заселенностей P_r [48].

Строгое решение уравнений (2) и (10) для многостороннего обмена может быть получено в том случае, когда обмен описывается одной константой скорости $k_{rs} = k$ (многосторонний однопараметровый обмен). Для таких систем выбор единственной схемы обмена, соответствующей реальному процессу, может быть осуществлен путем сопоставления рассчитанных и наблюдаемых форм линий во всем диапазоне температурных измерений [30]. Здесь успех определяется характеристичностью спектра. В общем случае многопараметрового обмена неоднозначность может оказаться либо не очевидной (и в этом случае, вероятно, может привести к значительным ошибкам в определении активационных параметров) либо явной, и, следовательно, возникает проблема интерпретации кинетических и активационных параметров.

Безусловно, последняя проблема возникает только тогда, когда форма линии ЯМР определяется несколькими константами k_{rs} . Если спектр можно разбить на подспектры и их температурные зависимости отвечают какому-либо одному из процессов, протекающих в системе, то задача сводится к анализу двустороннего обмена, поскольку кинетические матрицы, задаваемые уравнениями (2) и (10), разбиваются на ряд матриц, каждая из которых включает только одну константу k . Такой подход использован, например, при изучении одновременного заторможенного вращения вокруг четырех связей в поляризованных этиленах [49]. В данном обзоре мы не будем обсуждать исследования такого рода.

2. Источники ошибок. Фактор среды. Вопросы интерпретации активационных параметров ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger

Вопросы точности кинетических измерений методом ЯМР были всегда предметом особого внимания, однако значимость их в полной мере была осознана лишь после того, как были систематизированы

активационные данные для основных видов химического обмена. Существо дела ярко иллюстрирует анализ данных для инверсии шестичленных колец (циклогексана, его гемзамещенных производных, 1,3-диоксанов и т.д.) — одного из наиболее детально изученных процессов внутримолекулярного обмена, где менее всего следует ожидать «аномалий», обусловленных эффектами среды. Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что приводимая в различных работах погрешность в определении энтальпии активации ΔH^\ddagger колеблется в широких пределах (от 2 — 3 % до 20 — 25 %). Далее, даже для классической молекулы циклогексана различия в сообщаемых разными авторами величинах ΔH^\ddagger , полученных в сходных экспериментальных условиях (от 38,0 до 48,1 кДж/моль), значительно превышают приведенные в этих работах ошибки эксперимента ($\pm 0,4 \div 1,0$ кДж/моль). Выборку данных можно найти в [14, 15, 50, 51]. Эти обстоятельства, по сути дела, исключали сравнительный анализ, поскольку реальные эффекты были большей частью скрыты в фактических ошибках метода. Существовала и не менее важная проблема — объяснение аномально больших отрицательных и положительных значений энтропии активации ΔS^\ddagger (~25 э.е. при сообщаемой точности $\pm 3 \div 4$ э.е.) [34] для самых разнообразных соединений. Более выпукло обнаруживаются перечисленные аномалии при анализе данных, характеризующих вращение вокруг частично двойной С—N-связи в амидах и родственных им системах [10, 34, 52]. Эти аномалии, в свое время не получившие объяснения, в какой-то мере дискредитировали метод ДЯМР.

Рассмотрим вкратце эти вопросы в приложении к процессам взаимного обмена, для которого дан обобщенный анализ источников ошибок эксперимента и расчета [34]. С небольшими замечаниями выводы можно целиком перенести и на случай невзаимного двустороннего обмена.

Как известно, процессы внутримолекулярного обмена описываются уравнениями Эйринга и Винн-Джонса [53, 54]:

$$\ln(k/T) = -\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R, \quad (12)$$

$$-\Delta G^\ddagger = RT \ln \frac{kh\nu}{k_b T}. \quad (13)$$

Поскольку свободная энергия активации ΔG^\ddagger определяется «в точке», то ее значения слабо зависят от систематических ошибок и могут быть определены с высокой точностью [34, 46, 55, 56]. В прецизионных экспериментах, в которых температуру определяют с

точностью не менее $\pm 0,5^\circ$, а константу скорости k находят путем АПФЛ, ошибка в оценке ΔG^\ddagger может не превышать $\pm 0,15$ кДж/моль. В стандартных кинетических исследованиях легко достижима точность порядка $\pm 0,8$ кДж/моль. Интересно отметить, что для гипотетической модели обмена ($T=300\text{K}$, $k=100\text{ c}^{-1}$) относительная 100%-ная ошибка в нахождении k при погрешности определения температуры $\pm 6^\circ$ приводит к относительной ошибке в оценке ΔG^\ddagger на уровне лишь 4,5 %.

Энтальпию ΔH^\ddagger и энтропию активации ΔS^\ddagger находят как коэффициенты линейной зависимости в координатах $\ln(k/T) - T^{-1}$ по уравнению (12). Использование уравнения Аррениуса $k = A_0 \exp(-E_a/RT)$ менее предпочтительно, поскольку условие температурной независимости частотного фактора A_0 и энергии активации E_a выполняется менее жестко. Расчет ΔG^\ddagger по соотношению

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (14)$$

не оправдан, поскольку теряется преимущество в точности, которая гарантирована при прямом расчете по уравнению (13).

Точность оценки значений k зависит, главным образом, от того, насколько выполнимы оптимальные условия эксперимента, поскольку затруднений принципиального характера в математической обработке спектров нет. Оценка константы k может быть произведена двояким образом: однопараметровым способом или путем АПФЛ. В однопараметровом методе используются простые аналитические зависимости между константой k и каким-либо одним спектральным параметром, которые могут быть получены в простейших случаях. Методика работы с этими соотношениями обсуждена подробно в [18, 19, 31, 34, 50]. Исчерпывающий анализ границ применимости приближенных формул и погрешностей при определении k дан в [34, 57]. Основная трудность заключается в том, что использование приближенных соотношений дает недостаточное для статистической обработки число экспериментальных точек и, как результат, значительную величину случайной ошибки. Величина отклонений зависит от того, насколько строго выполнены условия приближения, и в отдельных случаях может настолько превышать случайные ошибки, что ценность полученных активационных данных становится сомнительной. Эти трудно учитываемые систематические ошибки, приводящие к большим отрицательным значениям энтропийного фактора ΔS^\ddagger , в основном и ответственны за «аномальные» величины ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger .

Специальным сравнительным анализом температурных зависимостей спектра было показано в [58, 59], что при благоприятных условиях относительная погрешность в оценке ΔH^\ddagger с использованием приближенных формул составляет не менее $2 \div 3$ кДж/моль, в то время как АПФЛ дает погрешность порядка $0,6 \div 0,8$ кДж/моль. При этом различия в средних величинах ΔH^\ddagger достигают 20 % (приближенные методы дают заниженные значения ΔH^\ddagger). Не меняют сути дела и попытки усовершенствования этих приближенных формул [60], в том числе и путем разделения кинетического диапазона не на три, как общепринято, а на пять интервалов [61]. В какой-то мере фактор систематических ошибок может быть ослаблен, если условия эксперимента позволяют использовать приближенные формулы во всем кинетическом диапазоне [62]. В настоящее время использование таких формул оправдано лишь в области медленного обмена и для нахождения k при температуре коллапса T_c по спектрам ЯМР ^{13}C , поскольку в простейших обменных системах, когда применим однопараметровый метод, расчет формы линии легко выполним в лабораторных условиях на мини-ЭВМ.

В методе АПФЛ константу скорости k находят либо путем визуального сравнения рассчитанных и наблюдаемых при некоторой температуре спектров, либо с привлечением итерационных процедур (метод «оцифровки спектров») [63, 64].

По данным [34], относительная погрешность оценки k методом оцифровки спектра составляет 5 %, т.е. имеет такой же порядок, как в методе визуального сравнения; иными словами, в обоих методах точность определения k приближается к тому пределу, который задается погрешностями эксперимента. Однако при анализе обмена в сложных спиновых системах метод визуального сравнения иногда оказывается более предпочтительным [65, 66]. Заметим, что при достаточном числе экспериментальных точек метод наименьших квадратов дает величину случайной ошибки при оценке ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , сопоставимую с пределом точности в условиях прецизионного эксперимента.

Оптимальные условия проведения ДЯМР эксперимента хорошо известны [15, 34, 46]. Значимость таких условий, как медленное прохождение, отсутствие фазовых и амплитудных искажений, контроль разрешения во всем температурном диапазоне и т.п., очевидна. Известно немало способов измерения температуры образца с высокой точностью [34] ($\pm 0,2 \div \pm 0,5^\circ$), поэтому столь важный вопрос, как измерение температуры образца, также можно исключить из

рассмотрения. Отметим, что в стандартных ДЯМР экспериментах температура образца определяется косвенно из показаний приборов в цепи электронной стабилизации температур потока теплоносителя. Калибровка температурного датчика чрезвычайно чувствительна к изменениям скорости потока в области низких температур. Как правило, показания приборов при температурах ниже 203К оказываются заниженными, что ведет к значительным систематическим ошибкам в определении ΔH^\ddagger . Если использование внутреннего ЯМР термометра по какой-либо причине невозможно, то необходимо осуществлять контроль температуры до и после записи каждого спектра. Величина температурного интервала, безусловно, имеет значение, но поскольку она определяется только особенностями самого образца, следует лишь учесть, что наибольшая точность достигается при равномерном распределении точек по температурному интервалу [34].

Главным источником систематических ошибок, не всегда поддающимся реальной оценке, являются погрешности в нахождении параметров спектра партнеров обмена и трудности в установлении их температурных зависимостей, что имеет особое значение в системах со сложным обменом. Этот вопрос тесно переплетается с общей проблемой оценки роли среды в кинетических экспериментах и приобретает исключительную важность в экспериментах, «идущих от образца» (главным образом, при низкотемпературных исследованиях). Дело в том, что вещество определяет и кинетический диапазон, а следовательно, и температурный интервал измерений, и условия среды (эти вопросы не нашли отражения в обзорной литературе по эффекту растворителя в ЯМР спектроскопии [67, 68]). Особых трудностей не возникает, если удастся записать ряд спектров в области медленного и быстрого обмена, так как в этом случае могут быть получены не только достаточно точные величины δ , J , *T_2 , но и их температурные зависимости в аналитическом виде, которые затем учитываются при АПФЛ. В таких случаях можно достичь высокой точности определения активационных параметров: $\pm 0,4 \div 0,08$ кДж/моль (для ΔH^\ddagger) и $\pm 0,5 \div 1,0$ э.е. для (ΔS^\ddagger) [65, 66, 69]. Поскольку учитывать все источники систематических ошибок, как правило, затруднительно, разумнее приводить общую погрешность, которая по данным [57] имеет порядок ± 2 кДж/моль (для ΔH^\ddagger) и $\pm 2,5$ э.е. для (ΔS^\ddagger) . Заметим, что, зачастую, значения спектральных параметров приходится вводить в некоторой степени произвольно и столь же произвольно допускать, что их собственная (не обменная)

температурная зависимость сохранялась во всем диапазоне измерений.

Поэтому погрешность может оказаться и большей, например, при решении динамических задач в низкотемпературной области, когда экспериментаторы вынуждены использовать смеси растворителей, которые в различных сочетаниях и при различных температурах ведут себя неодинаково [70]. Эффект среды может оказаться более сложным для учета, если в целом молекула неполярна, но сильно полярны ее отдельные фрагменты. Подобное наблюдается и при использовании таких специфических растворителей, как ацетон, диметилсульфоксид, бензол, хлороформ, которые склонны к образованию комплексов, водородных связей и т.п. (здесь не рассматриваются случаи, когда растворитель, например хлороформ, вызывает такие же обратимые изменения спектра, как обычный внутримолекулярный обмен [71]). Такие особенности поведения в значительной мере обуславливают «кажущиеся эффекты» воздействия растворителя на активационные параметры. В основном именно этот фактор, а не использование приближенных формул, как считают авторы [15, 34], и упрощение спектра [8] ответствен за часто цитируемые аномальные величины E_a в диметилформамиде и других амидах [34, 52, 59, 72]. Использование приближенных формул лишь увеличивает погрешность [73, 74].

С точки зрения корректности сопоставительного анализа активационных данных, полученных в разных растворителях, особенно для систем с внутримолекулярным невзаимным обменом, представляет особый интерес действительная зависимость этих данных от вида растворителя и от концентрации вещества в растворе.

Обратимся к результатам прецизионных экспериментов по изучению влияния растворителя на величину ΔH^\ddagger . Энтальпия активации инверсии кольца циклогексана практически не зависит от вида растворителя (метилциклогексан, CS_2 , ацетон- D_6) [75], а для дипероксида ацетона изменяется в пределах ± 4 кДж/моль (растворители — CCl_4 , CH_2Cl_2 , $CDCl_3$) [76]. В амидах и родственных им системах эффекты растворителя на энтальпию активации вращения вокруг C—N-связи выражаются величиной порядка ± 4 кДж/моль [71, 77—80]; заметных концентрационных зависимостей также не обнаружено.

Для систем с невзаимным обменом столь надежных результатов нет. Однако можно воспользоваться данными по влиянию вида растворителя на энтальпию конформационного равновесия ΔH_0 [70]. Например, для 1-фтор-2-хлорэтана при растворении в циклогексане

разность энергий ротамеров изменяется на 4,18 кДж/моль, а для *транс*-1,2-дихлорциклогексана при тех же условиях — на 3,72 кДж/моль (поправка на температурную зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ не учитывалась). В работе [81] было показано, что в рамках теории реактивного поля поправкой на температурную зависимость $\varepsilon(T)$ при оценке влияния растворителя на конформационное равновесие с помощью ЯМР можно пренебречь: в замещенных 1,3,2-диоксафосфоринанах ΔH_0 изменяются в пределах $3,5 \div 1$ кДж/моль в ряду растворителей — ацетонитрил, ацетон, хлористый метилен, четыреххлористый углерод. Таким образом, при сопоставительном анализе величины ΔH^\ddagger фактор среды может быть принят во внимание, если разброс значений $\Delta\Delta$ превышает 4 кДж/моль. Для свободной энергии активации ΔG^\ddagger можно рекомендовать значения $\Delta\Delta$ в интервале $\pm 0,3 \div \pm 0,4$ кДж/моль, а для энтропии активации ΔS^\ddagger от ± 4 до ± 5 э.е. Величины $\pm\Delta\Delta$ можно установить путем сопоставительного анализа активационных данных, полученных для одних и тех же соединений в близких условиях эксперимента и при одинаковых методах обработки спектров. Таков же интервал значений $\pm\Delta\Delta$ для активационных параметров, получаемых в стандартных кинетических ЯМР-экспериментах.

Обсуждение вопросов, связанных с природой воздействия растворителя на активационные параметры, выходит за рамки настоящего обзора. Известно немало публикаций, посвященных этой проблеме [82 — 85]. Весьма вероятно, что в ближайшем будущем, когда представится возможность обобщить данные кинетических исследований в сильно разбавленных растворах и в газовой фазе, подход к этой проблеме и существующие представления претерпят радикальные изменения. Отметим, что температурная зависимость химических сдвигов для эталонных соединений (тетраметилсилоксан, гексаметилдисилоксан, бензол) [86 — 88] не оказывает существенного влияния на точность оценки активационных данных.

Вопросы погрешности эксперимента приобретают особую значимость при исследовании сложного обмена, поскольку здесь точность гораздо существенней, чем в стандартном кинетическом эксперименте: недостаточно корректное определение границы вероятных значений активационных параметров может явиться причиной неверной трактовки обменной ситуации или лечь в основу построения ошибочных представлений о молекулярной динамике изучаемой химической системы.

Интерпретация активационных параметров химического обмена представляет в известной мере самостоятельную область

исследований, однако, поскольку эти параметры определяются, в основном, методом ДЯМР, вопросы их интерпретации затрагиваются практически в каждой серьезной работе по ДЯМР.

Так как большая часть процессов химического обмена в многоатомных молекулах происходит без участия возбужденных уровней молекулы, трансмиссионный коэффициент χ в уравнении (13) принимают равным 1 или 0,5. Вкладом туннелирования в величину χ пренебрегают. Этот вклад становится эффективным при малых барьерах взаимопревращений в малых молекулах с легкими атомами [89].

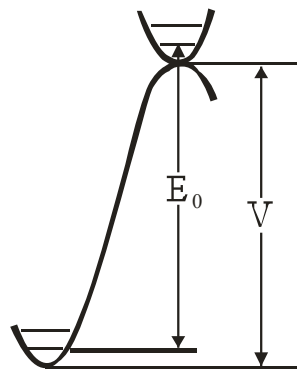


Рисунок. Диаграмма относительных уровней колебательной энергии молекулы: V — теоретически рассчитанная, E_0 — энергия нулевых колебаний

Константа k связана с разностью энергии нулевых колебаний в переходном и основном состояниях E_0 соотношением

$$k = \chi \frac{k_b T Q^\ddagger}{h Q} \exp(-E_0/RT), \quad (15)$$

где Q^\ddagger и Q — статистические суммы состояний в переходном и основном состояниях, а связь между E_0 и величиной V (см. рисунок), которую находят с помощью квантово-химических расчетов поверхности потенциальной энергии, определяется формулой:

$$E_0 = V + \sum_i^{\text{пер}} h\nu_i/2 - \sum_j^{\text{осн}} h\nu_j/2,$$

где суммирование ведется по колебательным степеням свободы переходного и основного состояний.

Полагают, что все частоты колебания ν_i и ν_j примерно одинаковы, за исключением одной частоты ν , соответствующей перемещению вдоль координаты реакции. Разница между E_0 и V составляет $6\bar{\nu}$ кДж/моль ($\bar{\nu}$ — волновое число в см^{-1}) и должна

учитываться в наиболее точных расчетах; когда процесс описывают в терминах торсионных колебаний, частоты которых значительно меньше, этой разницей можно пренебречь. Из уравнения (15) следует:

$$\Delta H^\ddagger = E_0 + RT^2 d \ln \frac{Q^\ddagger}{Q} / dT, \quad (16)$$

$$\Delta G^\ddagger = E_0 - RT \ln \frac{Q^\ddagger}{Q}, \quad (17)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{Q^\ddagger}{Q} + RT \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{Q^\ddagger}{Q} \right). \quad (18)$$

Предполагается, что уровни энергии поступательного, вращательного и колебательного движений являются взаимонезависимыми, т.е. $Q = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{вр.}} \cdot Q_{\text{кол.}}$. Для процессов внутримолекулярного обмена, очевидно, $Q_{\text{пост.}} = Q_{\text{пост.}}^\ddagger$.

а) Энтальпия активации ΔH^\ddagger

Поскольку, как будет показано ниже, отношение $Q_{\text{вр.}}^\ddagger / Q_{\text{вр.}}$ не зависит от температуры, то в уравнении (16) необходимо учитывать только вклад колебательных статистических сумм $Q_{\text{кол.}}$. Последние различаются лишь вкладом q_r , определяемым степенью свободы колебательного движения частоты ν_r , которая отсутствует в переходном состоянии. Тогда

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{Q^\ddagger}{Q} \right) \approx \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{1}{q_r} \right) = \frac{d}{dT} \left\{ \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{h\nu_r}{k_b N} \right) \right] \right\}$$

и, следовательно,

$$\Delta H^\ddagger = E_0 - R \frac{h\nu_r / k_b}{\exp(h\nu_r / k_b T) - 1}. \quad (19)$$

Таким образом, ΔH^\ddagger зависит от температуры, но эта зависимость пренебрежимо мала. Разница величин $(\Delta H^\ddagger - E_0)$ в пределе приближается к RT (при высоких температурах или малых ν_r), и, в принципе, может быть рассчитана.

Исключительная ценность точных экспериментальных величин ΔH^\ddagger с корректно выполненными поправками очевидна, поскольку только при сопоставлении с ними возможен разумный компромисс при проведении квантово-химических расчетов барьеров. Это касается как расчетов *ab initio*, так и квантово-химических расчетов в полуэмпирических приближениях [89 — 91].

Обсуждение результатов расчетов проведено в [34, 51]. Строго говоря, для сравнения с ними необходимы данные экспериментов в газовой фазе, которые, как будет показано ниже, приводят к иным значениям ΔH^\ddagger .

б) Энтропия активации ΔS^\ddagger

Это более «динамический» параметр активации, чем ΔH^\ddagger , но в то же время его сложнее использовать для прогнозирования переходного состояния. Однако отношение к нему в последние годы обретает оптимистическую окраску. Первоначальный скепсис был обусловлен как большими ошибками в экспериментальной оценке, так и проблематичностью теоретических расчетов энтропии переходного состояния. В качестве паллиативной меры было предложено использовать только статистический вклад в ΔS^\ddagger , исходя из свойств симметрии молекулы в основном и переходном состояниях. Такой подход представлялся вполне убедительным, поскольку при тех же предположениях, при которых оценивался вклад колебательных степеней свободы в ΔH^\ddagger , вклад последних в ΔS^\ddagger пренебрежимо мал [34] ($-0,20 R \div 0,03 R$). Поскольку главные значения момента инерции молекулы I_A, I_B, I_C в основном и переходном состоянии можно принять равными, то вклад

$$Q_{\text{вр.}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi k_b T}{h^2} \right) (I_A I_B I_C)^{1/2}$$

определяется лишь величиной σ/σ^\ddagger , где σ и σ^\ddagger — порядки группы чистых вращений в основном и переходном состояниях. Тогда уравнение (18) можно записать в виде:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \sigma / \sigma^\ddagger . \quad (20)$$

В это уравнение необходимо ввести дополнительный член — энтропию смешения $\Delta S_{\text{смеш.}}^\ddagger$, учитывающий кратность вырождения состояний:

$$\Delta S^\ddagger = -R \sum_i P_i \ln P_i ,$$

где P_i — доля молекул, проходящих через каждое переходное состояние.

Известен альтернативный подход к оценке статистического вклада в ΔS^\ddagger , заключающийся в прямой оценке числа независимых путей перехода через барьер. Обсуждение этих вопросов можно найти в [34, 92]. Однако анализ большого количества экспериментальных данных приводит к заключению, что такой подход не решает общей проблемы. Более того, он не оправдан даже в простейшем случае —

при описании инверсии кольца производных циклогексана [66], и необходим учет всех вкладов в ΔS^\ddagger . И хотя ожидаемые на этом пути трудности очевидны, выводы работы [66] вселяют определенный оптимизм. В некоторых случаях может оказаться полезным обсуждение проблемы в терминах вкладов в статистические суммы от вращательной степени свободы внутренних роторов; однако этот вклад также незначителен [34].

Указанные замечания о поправках к ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger и перспективах использования этих величин для прогнозирования переходного состояния относятся, прежде всего, к системам с простейшей формой профиля барьера в условиях отсутствия эффектов среды. Здесь ожидаемые вклады в ΔS^\ddagger невелики, порядка ± 2 э.е., и сравнимы с вкладом статистического фактора, а точность экспериментальной оценки может быть доведена до $\pm 0,5$ э.е. Однако у этой проблемы есть другие аспекты, связанные с интерпретацией ΔS^\ddagger для разнообразных соединений, представляющие не только теоретический интерес. К их числу относится интерпретация аномально больших положительных и отрицательных значений энтропии активации, значительно превышающих стандартные ошибки эксперимента. Качественно эти эффекты нашли объяснение как «энтропийные эффекты» сильнополярных взаимодействий: они обусловлены значительным различием вида сольватации молекул в основном и переходном состояниях [82, 34]. Знак ΔS^\ddagger определяется относительной полярностью этих состояний: большие отрицательные величины соответствуют молекулам с более полярной формой основного состояния (всей молекулы или ее отдельных фрагментов). Высказано мнение, что эти эффекты могут быть использованы для прогнозирования структуры переходного состояния [83].

Другое проявление подобных эффектов – большие отрицательные значения ΔS^\ddagger (до $-20 \div -30$ э.е.), типичные для таутомерных превращений в циклических фосфоранах [93], внутримолекулярных фосфоротропных 1,3-миграций в ряду фосфорилированных амидинов [94], 1,3-сульфенильных миграций в амидиновых системах [95]. Отрицательные значения энтропии в первых двух случаях соответствуют, вероятно, постадийному механизму описываемых процессов. Ясно, что для таких систем теоретические расчеты ΔS^\ddagger вряд ли выполнимы в ближайшем будущем. Тем не менее перспективы использования ΔS^\ddagger для прогнозирования переходного состояния или, по крайней мере, для объяснения результатов эксперимента вполне оптимистичны, в частности, в том случае, если удастся разработать надежные правила с

использованием корректного сопоставления данных для модельных соединений.

в) Свободная энергия активации ΔG^\ddagger

Высокая точность, простота экспериментальной оценки и принцип линейности [96, 97] обусловили привлечение самых разнообразных корреляций этого параметра со свойствами заместителей, среды и т.п. при описании процессов внутримолекулярного обмена. Некоторые примеры таких корреляций приведены в [58]. Однако в рамках данного обзора мы не считаем необходимым их обсуждение. Отметим лишь некорректность многочисленных дискуссий о барьерах активации (ΔH^\ddagger) с использованием данных о свободной энергии активации. Такое отождествление, строго говоря, возможно, если верны допущения, при которых получены соотношения (16) — (20). Более того, если не проведен АПФЛ с последующей оценкой ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , «некритичность» величины ΔG^\ddagger к погрешности в определении k , да и к собственно значениям k может привести к неправильной оценке обменной ситуации и, как следствие, к ошибкам в интерпретации различных эффектов, влияющих на процессы обмена. Очевидно, в системах со сложным химическим обменом использование лишь одного параметра ΔG^\ddagger недопустимо.

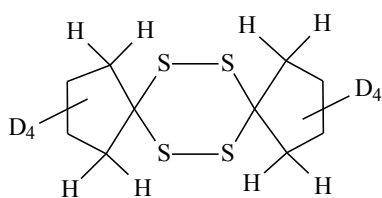
3. Экспериментальные исследования многопараметрового химического обмена

Рассмотрим наиболее полно выполненные методом АПФЛ ДЯМР исследования систем, в которых наблюдается многопараметровый обмен, а константа k определяется по температурной эволюции одной группы линий спектра.

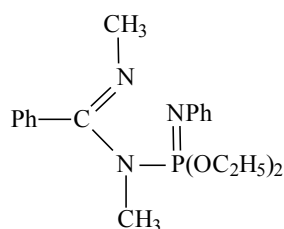
В тех случаях, когда процессы разделены широким температурным диапазоном, большей частью удается провести описания этих процессов, например, по изменениям спектров ЯМР ^{13}C 1,2-циклононандиена (I) в диапазоне 93 — 263К [98].

В том случае, когда обменные процессы, обуславливающие уширение линий ЯМР, разделены малым температурным диапазоном (20 — 30°), задача нахождения кинетических параметров может в значительной мере усложниться вследствие отмечавшейся выше неоднозначности в определении констант k не только в области быстрого, но и в области медленного обмена. Если сигналы «вымороженных» форм характеристичны и достаточно далеко разнесены на шкале химических сдвигов, то в отдельных случаях, например, когда область медленного обмена охватывает широкий температурный интервал, можно определить кинетические и активационные параметры обменных процессов на основе АПФЛ низкотемпературного спектра ЯМР.

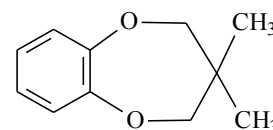
Таким способом описана температурная зависимость ЯМР ^1H -спектра 3,3,6,6-бис(тетраметилен- D_1)- S -тетратиана (IV) [101] в рамках равновесия «кресло» — «твист» — «кресло*» — «твист*»¹, поскольку диапазон температур, отвечающий медленному в шкале ЯМР обмену, составляет ~50К



(IV)



(V)



(VI)

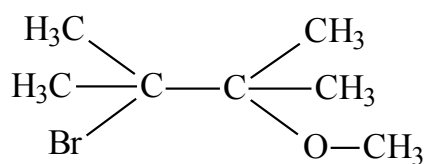
Авторы показали, что введение констант скорости прямого перехода «кресло» \rightleftharpoons «кресло*» или «твист» \rightleftharpoons «твист*» приводит к отклонению рассчитанной формы линии от экспериментальной, откуда следовало, что энергетические барьеры этих переходов в действительности должны быть выше, чем для обмена «кресло» \rightleftharpoons «твист».

В таком же плане изучена [94] кинетика процессов Z — E -изомеризации и фосфоротропной таутомерии для N^1, N^2 -диметил- N^1 -диэтокси- N -фенилиминофосфонилбензамида (V) (при этом расчет формы линии в основном проводили в области медленного обмена при 418 — 445К). В тех случаях, когда ЯМР-спектры «вымороженных» форм незначительно разнесены на шкале химических сдвигов, неоднозначность в определении констант k может оказаться существенной во всем температурном диапазоне

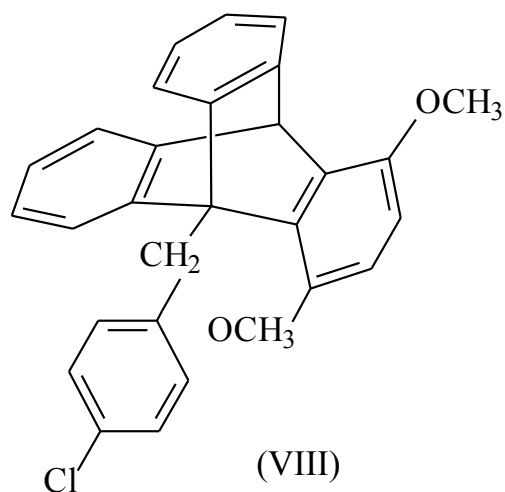
¹ Знак * означает инвертированные структуры.

спектральных изменений и привести к ошибкам в определении активационных параметров. Так, в работе [102] при изучении 3,3-диметил-1,5-бенздиоксепана (VI) ПМР-спектры «вымороженных» форм «кресло» и «твист» наблюдали при 133К. Методом АПФЛ были определены константы скорости переходов «кресло» — «кресло» и «кресло» — «твист» при интерконверсии VI, однако авторы [102] не обсуждают энергетику процессов, мотивируя это ненадежностью определения температуры, неточностью нахождения величин $1/T_2^*$, а также использованием во всем температурном диапазоне постулированных относительных заселенностей конформеров; следствием этих ошибок, по мнению авторов, является аномально большое отрицательное значение величины ΔS^\ddagger (-15 ± 5 э.е.). На наш взгляд, это обусловлено в большей степени некорректностью оценки кинетических параметров обмена как результата проявления неоднозначности при извлечении этих параметров, поскольку изменения в спектре, отвечающие этим процессам, проявляются практически в одном температурном диапазоне, а авторы [102] не приводят необходимых в таких случаях альтернативных расчетов констант скорости.

В работе [103] сообщается о ЯМР ^1H -исследовании заторможенного вращения вокруг С—С-связи в ряду 2-алкокси-3-гало-2,3-диметилбутенов. В соединении (VII)



(VII)



(VIII)

наблюдаемый при комнатной температуре синглет метильных групп (CH_2) распадается при 162,5К на три линии: синглет большей интенсивности и две линии равной интегральной интенсивности, причем отношение интегральной интенсивности первой линии к сумме двух других равно 43:57. Такое изменение сигнала метильных

групп обусловлено уменьшением скорости вращения вокруг С—С-связи, когда процесс вращения можно рассматривать как обмен между *транс*- и *гауз*-формами (а) и между двумя *гауз*-формами (б). Используя АПФЛ, авторы указывают на невозможность выделить зависимость константы скорости второго процесса от температуры, поскольку теоретические формы линии, полученные как с учетом, так и без учета k_6 , существенной разницы не обнаруживают (рассчитывался спектр при $k_6=0$, $k_a=k_6$) и близки к наблюдаемым.

Показательна в этом плане работа [104], в которой авторы исследовали заторможенное вращение вокруг С—С-связи в 9-(*n*-хлорбензил)-1,4-диметокситриптицене (VIII). При низкой температуре (~246К) сигналы ЯМР ^1H метиленовых протонов состоят из АВ-квадруплета и синглета, обусловленных *d*-, *l*- и *мезо*-формами, соответственно. Повышение температуры приводит к слиянию в синглет этих сигналов. Показано, что при различных наборах констант скорости k_1 и k_2 обменных процессов *мезо* \rightleftharpoons *d(l)* и *d* \rightleftharpoons *l*, соответственно, рассчитанная форма линии согласуется с наблюдаемой, причем области значений k_1 или k_2 , при которых это имеет место, сравнимы по величине с собственными значениями k_1 или k_2 . Авторы [104] формулируют проблему оценки кинетических параметров обменных процессов, имеющих близкие скорости и определяющих обменное уширение одной группы линий ЯМР, но решения ее не предлагают. Решение подобной задачи для случая взаимно независимых процессов описано в работе [105]. Неоднозначность оценки k_1 и k_2 (для двух независимых процессов) может быть выражена графически в координатах $\ln k_1$ — $\ln k_2$ семейством кривых «изо-Ф», вдоль которых при использовании различных наборов k_1 и k_2 теоретическая форма линии совпадает с экспериментальной для конкретной температуры. Для нахождения решения проводят ряд прямых, пересекающих «изо-Ф»-кривые, и точки пересечения переносят на график в координатах $\ln k_1$ — T^{-1} и $\ln k_2$ — T^{-1} . Единственное решение, отвечающее реальному процессу, определяется по наименьшему среднеквадратичному отклонению найденных таким образом линейных зависимостей $\ln k_1$ и $\ln k_2$ от температуры.

Рассмотренные примеры отличаются простотой обменной ситуации, поскольку известна схема обмена. Однако имеется немало систем, в которых возможны различные варианты обмена, и выбор однозначного решения представляет собой весьма сложную задачу, вероятно, не всегда разрешимую методом АПФЛ. Достаточно строго решается она для простейшего случая, когда внутримолекулярный

обмен характеризуется одной константой скорости и остается найти лишь альтернативную схему обмена. Этот вопрос детально обсужден в обзоре [30], где показано, что в таких случаях критерием достоверности выбранной модели обмена является соответствие рассчитанной и наблюдаемой форм линии во всем температурном диапазоне. Однако не всегда оказывается возможным предсказать пути усложнения схем обмена или количественно описать такой химический обмен в тех случаях, когда факт его усложнения установлен экспериментально.

На основе анализа многочисленных экспериментальных данных и собственных исследований мы предложили три критерия достоверности описания сложного химического обмена, использование которых позволяет избежать ошибок при интерпретации данных ДЯМР [106]:

1) соответствие рассчитанной и наблюдаемой форм линии ЯМР во всем температурном диапазоне;

2) линейность зависимости констант скорости процессов от температуры;

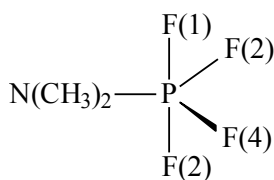
3) соответствие полученных в результате анализа многопараметрового обмена активационных параметров аналогичным величинам для систем, где тот или иной процесс является единственным.

Ниже приведены примеры, которые последовательно отражают применение этих критериев по мере усложнения обменной ситуации. Одним из первых исследований такого рода является работа Саундерса (см. ссылку в [30]), в которой изучено вырожденное смещение метильной группы в ионе гептаметилбензония. Рассматривалось два возможных варианта обмена: в одном случае метильная группа переходит в соседнее положение (1,2-сдвиг), в другом этот переход беспорядочен. В зависимости от пути смещения возможны и два варианта переходной структуры. Анализ формы линии ЯМР ^1H позволил отдать предпочтение первой схеме обмена. Аналогично решена задача внутримолекулярного обмена группы $\text{CuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в молекуле $\text{C}_5\text{H}_5\text{—CuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, в которой происходит либо смещение группы в соседнее положение, либо ее обмен между первым и третьим положениями [30, 107]. Рассчитанные формы линии для этих схем обмена заметно различаются между собой; сравнение с экспериментом показало, что обмен происходит по схеме 1,2-сдвига.

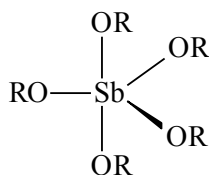
В работе [108] идентифицированы процессы, приводящие к усреднению ЯМР ^1H спектров О-ацил-3,7-добензилтрополонов. Метод АПФЛ позволил авторам работы [108] выделить, наряду с

ацилотропной таутомерией, два конформационных перехода, а именно: вращение ацилоксигруппы вокруг связи тропонил — О и вращение ацильной группы в ацилокси-фрагменте.

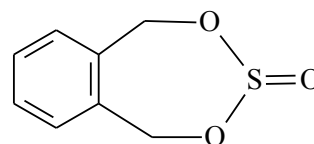
При изучении процессов внутримолекулярной динамики в фосфоране $\text{PF}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (IX) [30, 109] оказалось возможным различить два механизма перегруппировки: однопарный и двупарный обмен лигандами при псевдovращении связей, т.е. обмен между лигандами 1—4, 1—3, 2—3, 2—4, или (1—3) (2—4) и (1—4) (2—3). Анализ формы линии ЯМР ^{31}P позволил однозначно выбрать второй вид перегруппировки.



(IX)



(X): а) $\text{R}=\text{CH}_3$
б) $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$



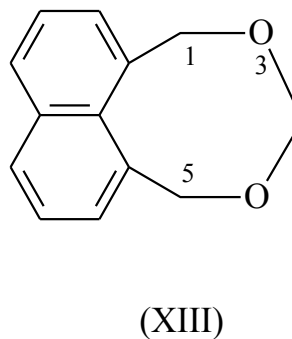
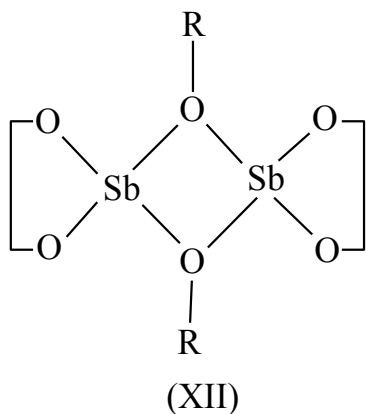
(XI)

В работе [110] рассмотрены возможные механизмы обмена в димерной структуре пентаметоксисурьмы (Ха). Установлено, что реализуется схема, согласно которой происходит обмен между димерными структурами (разрыв и образование мостиковых связей), и одновременно с разрывом мостиковых связей меняется конфигурация связей при атоме Sb, причем оба процесса характеризуются различными константами скорости.

Определение компонентов конформационного равновесия с использованием метода ДЯМР можно проиллюстрировать на примере формы линии сигнала метиленовых протонов фталилсульфита (XI). Вид низкотемпературных спектров свидетельствует о реализации в растворе двух форм [111, 112] (два АВ-квадруплета). Преимущественной является конформация «кресло-а» (аксиальное положение $\text{S}=\text{O}$ -связи). Дополнительные аргументы в пользу второй конформации — «твист» были получены на основе АПФЛ, поскольку реальному процессу соответствует такая схема обмена, при которой усредняются низкопольные и высокопольные линии двух АВ-квадруплетов. В случае реализации альтернативной конформации «кресло-е» эта схема соответствовала бы усреднению высокопольного сигнала доминирующей формы с низкопольной и наоборот.

Использование АПФЛ впервые позволило установить, что в циклических соединениях трехкоординированной сурьмы в

результате динамических процессов, проявляющихся в спектрах ЯМР ^1H , пирамида связей меняет свою конфигурацию [113, 114]. Было установлено, что в растворе существуют мономерная форма в конформации «кресло-а» и димерная форма (XII), обмен между которыми и отражает эволюция формы линии спектров ЯМР.



В приведенных примерах применен первый из предложенных критериев описания внутримолекулярных процессов химического обмена в терминах ДЯМР. Принципиальную информацию о корректности описания можно извлечь из анализа зависимости константы скорости описываемого процесса от температуры. При соответствии математической модели реальной схеме обмена эта зависимость должна быть линейной в координатах $\ln(k/T) - T^{-1}$, а поскольку изменения формы линии наблюдаются в узком интервале температур ($\sim 50^\circ$), то и в координатах $\ln k - T^{-1}$. В основе такого подхода лежит высокая точность оценки активационных величин, достигаемая в методе АПФЛ.

При изучении молекулярной динамики 2,4-диокса-3,5-дигидро-1,Н-циклоокта [de] нафталина (XIII) было показано [115], что расчет формы линии ЯМР ^1H метиленовых групп в положениях 1 (5) и 3 в предположении о взаимном конформационном обмене привел к ее совпадению с экспериментальной формой во всем интервале температур для обеих групп протонов. Однако различия в величинах k при одной и той же температуре для этих групп протонов значительно превышали ошибки эксперимента, а зависимость $\ln k$ от $1/T$ не аппроксимировалась прямой. Анализ зависимости неэквивалентности химических сдвигов метиленовых протонов при С(1) и С(5) в 3-трет-бутил-2,4-диокса-3,5-дигидро-1,Н-циклоокта [de] нафталине (XIV) позволил установить, что изменение формы линии соединения (XIII) обусловлено обменом «кресло» — «кресло» в присутствии быстрого

обмена «кресло» — «ванна». Расчет формы линии, соответствующей этой схеме обмена, с использованием спектральных параметров форм «кресло» и «ванна» соединения (XIV) дал удовлетворительную линейную зависимость скорости перехода «кресло» — «кресло» от температуры для (XIII).

Этот принцип был использован и при решении ранее рассмотренной задачи разделения вкладов обменных процессов, протекающих с близкими константами скорости и определяющих обменное уширение одной группы линий ЯМР [105].

Используя те же приемы, на основе АПФЛ спектра ДЯМР ^{19}F авторы работы [116] доказали «синхронность» вращения пары колец в коллективном внутреннем вращении трех ароматических колец в триарил-производных мышьяка и фосфора.

Наконец, возможна ситуация, когда изменения спектров ЯМР обусловлены процессами, спектральное отнесение которых не вызывает сомнений, и зависимость $\ln(k/T) - T^{-1}$ линейна. В этом случае необходимо воспользоваться третьим критерием.

Так, в цитированной выше работе [99] получены одинаковые величины энергии активации для обоих процессов, и авторы на основании сравнения этой величины с литературными данными о подобных процессах делают вывод о том, что процессы лимитируются инверсией пирамиды связей атома азота.

Этим принципом руководствовались и авторы работы [108], отмечая вспомогательную роль конформационных превращений в ацилотропной таутомерии.

В цитированной выше работе [110] для (Ха) были получены примерно равные значения ΔH^\ddagger как для обмена типа димер — димер, так и для псевдовращения связей (~ 76 кДж/моль); последнее не может быть объяснено, исходя из представлений об энергетике псевдовращения связей пятикоординированных атомов P, As и Sb, хотя спектральные изменения в рассматриваемом случае отвечают процессу псевдовращения. Исследование ЯМР мономерного соединения (Хб) показало [110], что величина барьера псевдовращения связей Sb^{V} не превышает 20 кДж/моль. Активационные параметры для соединения (Ха) интерпретированы в рамках представлений о лимитирующей стадии процессов.

Благодаря возросшим расчетным и аппаратным возможностям, вероятно, следует ожидать в ближайшие годы

значительного прогресса в области исследования систем со сложным химическим обменом*.

III. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

1. АПФЛ ядер, отличных от ^1H

Обменные уширения в спектрах резонансного поглощения различных ядер со спином $1/2$ (^{19}F , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N) описываются теми же уравнениями, что и в спектроскопии ^1H (наличие квадрупольного момента у ядер со спином, большим $1/2$, и большая их спиновая мультиплетность делают релаксационные методы более предпочтительными, чем АПФЛ). Спектроскопии ЯМР ^{19}F и ^1H по чувствительности близки, и методики кинетических исследований на этих ядрах мало отличаются. В использовании АПФЛ спектров ЯМР остальных ядер много общего, определяемого чувствительностью и временной шкалой метода, а также способом регистрации спектров, что в совокупности отличает спектроскопию ДЯМР на этих ядрах от ДЯМР ^1H .

В своем быстром развитии спектроскопия ДЯМР ^{13}C уже миновала неизбежный период сравнения с возможностями ДЯМР ^1H . Ее преимущества и, в равной мере, ограничения и экспериментальные трудности продемонстрированы на обширном экспериментальном материале [27, 29, 34, 117 — 119], обсуждение которого в рамках этого обзора не представляется возможным. Мы коснемся лишь наиболее важных методических аспектов.

Как известно, диапазон химических сдвигов ^{13}C (в м.д.) в ~ 20 раз больше, чем сдвигов ЯМР ^1H (или в ~ 5 раз в частотных единицах). Поэтому диапазон измеримых констант скорости увеличивается в 25 раз в сторону больших величин, и коллапс достигается при более высоких температурах. Однако следует заметить, что в пределах одного структурного фрагмента увеличения шкалы сдвигов иногда и не происходит [113, 120]. В других случаях разница в химических сдвигах ^{13}C обменивающихся позиций оказывается настолько большой, что преимущество в более растянутой временной шкале превращается в недостаток метода [121]: область коллапса и

* Действительно, в настоящее время большая часть такого рода задач решается однозначно. Более того, появились возможности исследовать и макродинамику молекул с использованием градиентных методов, т.е. исследовать комплексообразование, стехиометрию комплексов и т.п. прямыми способами (примечание автора).

промежуточного обмена занимает столь широкий спектральный диапазон, что уширенная линия спектра сливается с базовой. При «умеренных» величинах барьеров ($\sim 40 \div 60$ кДж/моль) эта область захватывает большой температурный интервал, и ни одна из областей быстрого или медленного обмена не может быть достигнута, что может привести к ошибочной интерпретации спектра.

В Динамическом ЯМР ^{13}C с широкополосной ^1H -развязкой обменная ситуация относительно проста — это, как правило, двусторонний обмен в системе несвязанных спинов, что и вызвало многочисленные кинетические исследования с использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C . Однако при этом встречаются серьезные проблемы экспериментального характера, которые необходимо принимать во внимание при выборе метода исследования. Они в основном связаны с низкой чувствительностью спектроскопии ЯМР ^{13}C и релаксационными процессами.

Особых трудностей не возникает при работе с жидкими образцами или высококонцентрированными растворами. Здесь сравнительно просто достичь удовлетворительного отношения сигнал/шум даже в области промежуточного обмена с тем, чтобы использовать АПФЛ (разумеется, при умеренных величинах неэквивалентности химических сдвигов ~ 200 Гц). Однако большей частью приходится работать с разбавленными растворами, что требует значительного числа накоплений. Время записи одного спектра удлиняется настолько, что запись качественного спектра в области промежуточных скоростей обмена и коллапса становится весьма проблематичной, так как возникает необходимость обеспечения длительной стабильности температуры и ее контроля.

Этот фактор времени приобретает особую значимость при низкотемпературных измерениях в растворах плохо растворимых кристаллических веществ: при длительном выдерживании при низких температурах вещество кристаллизуется и выпадает в осадок. Контроль температуры в методе ЯМР ^{13}C приобретает большее значение при записи спектров с широкополосным подавлением сигнала ^1H , поскольку взаимодействие радиочастотного излучения с полярным растворителем приводит к дополнительному нагреву образца (степень нагрева пропорциональна полярности растворителя). По этой причине в тех случаях, когда необходима количественная обработка температурной зависимости спектров ЯМР ^{13}C , желателен использование ЯМР ^{13}C -термометра. Применение широких ампул с целью увеличения чувствительности создает определенные трудности

при измерении температуры вследствие большого градиента температуры в образце (2 град/см).

Релаксационные процессы непосредственно отражаются на точности определения k из обменных уширений спектров. Дело в том, что даже в одной обменной паре времена релаксации T_1 и ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО) отличаются. Это четко проявляется в области медленного обмена, где интегральные интенсивности линий не соответствуют числу обменивающихся спинов. Точный анализ формы линии предполагает знание температурных зависимостей T_1 , что невыполнимо из-за эффектов химического обмена.

Поскольку ширина линии в спектрах ЯМР ^{13}C в отсутствие обмена столь же мала, как в спектрах ЯМР ^1H , при кинетических исследованиях очень важно обеспечить как можно более высокое разрешение, определяемое возможностями мини-компьютера. Это разрешение задается условием [34, 122] $\Delta\nu=2\omega/N$, где ω — ширина спектра в частотном диапазоне, а N — количество точек выборки на спаде сигнала индукции (СИС) (предполагается их равномерное распределение на кривой СИС), т.е. $\Delta\nu$ — это расстояние между двумя точками в частотной области. Следовательно, неопределенность в определении ширины линии равна $2\Delta\nu$. Поскольку число N лимитировано возможностями мини-компьютера, то увеличение потенциального разрешения достигается уменьшением ω (при этом, с целью избежания свертки спектра, необходима подгонка интервала частот). Например, разрешение 1,2 Гц достигается при наличии 8192 точек на кривой СИС при ширине спектра 5000 Гц [27]. Поскольку погрешность в определении ширины обменной и необменной линий составляет $\pm 1,2$ Гц, то константы k при обменных уширениях, меньших 10 Гц, будут найдены с большими ошибками. Другой лимитирующий фактор и источник ошибок — уширение линии вследствие остаточного расщепления, возникающего при уменьшении мощности радиочастотного поля широкополосной развязки (уменьшение мощности проводят с целью уменьшения нагрева образца).

Нетрудно видеть, что метод АПФЛ ^{13}C встречает серьезные затруднения и оправдан лишь в тех случаях, когда обменная задача не может быть решена методом ДЯМР ^1H либо из-за сложности спектров (например, в случае обмена в пятиспиновой или еще более сложной системе), либо из-за ненаблюдаемости самого процесса химического обмена.

Мы не будем останавливаться на хорошо известных примерах, иллюстрирующих неприменимость спектроскопии ДЯМР ^{13}C к

исследованию некоторых видов химического обмена, которые легко идентифицируются методами ЯМР ^1H . Обратим внимание лишь на то, что совместное использование обеих методик может оказаться исключительно полезным при анализе систем со сложным химическим обменом. Дело в том, что в спектроскопии ЯМР ^{13}C довольно часто наблюдаются одновременно несколько обменных пар, и процессы обмена могут проявиться в различных парах. С другой стороны, один и тот же процесс может по-разному отразиться в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , что позволяет избежать обсуждавшейся ранее неоднозначности. Такой подход проиллюстрирован в работе [123].

Временная шкала ЯМР ^{15}N имеет тот же порядок величины (в частотных единицах), что и шкала спектроскопии ЯМР ^{13}C , однако чувствительность метода спектроскопии на ядрах ^{15}N на два порядка ниже, чем у ЯМР ^{13}C . Поэтому кинетические исследования в образцах с естественным содержанием изотопа ^{15}N встречаются еще большие трудности. Известна одна работа [124], в которой выполнены исследования заторможенного вращения вокруг С—N-связи в *L*-аргinine с использованием АПФЛ. Несколько больше работ, в которых использованы релаксационные методики (см. [125]). Ряд исследований выполнен с использованием АПФЛ спектров ЯМР ^{15}N на обогащенных образцах, однако большей частью эти работы посвящены изучению процессов внутри- и межмолекулярного водородного обмена [126 — 130].

Временная шкала ЯМР ^{31}P в частотных единицах несколько шире, чем в углеродной спектроскопии (в $\sim 1,5$ раза). Однако, поскольку чувствительность метода ЯМР ^{31}P лишь немного ниже, чем ЯМР ^1H (в ~ 20 раз), то трудности связаны в основном с релаксационными процессами при использовании широкополосной развязки $^{31}\text{P}\text{—}\{^1\text{H}\}$. Работ, выполненных с использованием АПФЛ, немного. Пожалуй, наибольший методический интерес представляют случаи внутримолекулярных перегруппировок, при которых химический сдвиг для ядра фосфора не изменяется, но меняется форма линии благодаря перестановкам спинов, связанных с ядром ^{31}P [109]. Вероятно, кинетические эксперименты в условиях селективной $^{31}\text{P}\text{—}\{^1\text{H}\}$ развязки окажутся весьма информативными.

2. Кинетические исследования в экстремальных условиях.

Газы. Жидкости при высоких давлениях

Теоретические расчеты активационных и равновесных параметров химического обмена обычно выполняют для

изолированных молекул, и до недавнего времени данные расчетов сопоставляли с результатами исследований в растворах. Однако уже ранние результаты по ДЯМР ^1H в газовой фазе показали, сколь некорректно такое сравнение [131, 132]. Безусловно, не для каждого вещества эти эксперименты осуществимы, однако исключительная значимость подобных экспериментальных данных стимулирует работы в этом направлении, и их число в последние годы заметно растет.

Основные требования, которым должно отвечать вещество, — достаточно высокий барьер внутримолекулярных превращений и летучесть. Низкая концентрация вещества является очень серьезным, но преодолимым препятствием при реализации экспериментов. Другая причина снижения чувствительности — уширение линий в газовой фазе из-за малых T_1 , поскольку механизм спин-вращательной релаксации в газах более эффективен, чем в жидкостях.

Техника эксперимента обсуждается в работах [132, 136]. В таблице приведены результаты проведенных кинетических исследований методом АПФЛ спектра ДЯМР ^1H классических типов химического обмена. На основании столь немногочисленных данных можно лишь высказать общие замечания. Температура коллапса с переходом в газовую фазу, как и величины ΔH^\ddagger и k для разных соединений, меняется неодинаковым образом. Значения T_2 сильно зависят от давления (зависимость статических параметров δ и J от температуры и давления была установлена ранее и является предметом других исследований, см., например, [138, 139]).

Получены интересные данные о фазовой зависимости константы скорости и активационных параметров для инверсии кольца в циклогексане [135, 136]. Если принять, что внутреннее давление в газе и в жидком CS_2 при 298K равно соответственно 0 и 3714 атм, а разность значений ΔG^\ddagger в газовой фазе и в растворе CS_2 составляет 1,54 кДж/моль, то активационный объем $\Delta V^\ddagger = -4 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($\Delta V^\ddagger = (dG^\ddagger/dp)_T$). Этот результат коррелирует с данными, полученными недавно при кинетических исследованиях инверсии кольца циклогексана в различных растворителях при меняющемся давлении в ампуле с образцом [74]. При изменении давления от 1 до 5000 атм. величины ΔV^\ddagger меняются от $-5,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ (в ацетоне) до $-1,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (в $\text{C}_6\text{D}_{11}\text{CD}_3$), что также находится в согласии с результатами исследования [140], в котором обсуждаются данные для N,N-диметилацетамида.

Эти эксперименты показали, что даже в отсутствие сильных электростатических взаимодействий активационные параметры сильно зависят от агрегатного состояния. Подобные исследования немногочисленны. Сообщается об экспериментах при высоком давлении с использованием сдвигающих реагентов [141]. Имеются данные ЯМР-исследований влияния давления на химическую кинетику [142] и конформации молекул [143, 144]. Техника эксперимента специфична и обсуждается в оригинальных работах.

Активационные данные для химического обмена в жидкой и газовой фазе

Соединение	Вид процесса	Условия	T_C , К	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , э.е.	Ссылки
N,N-Диметилнитрозамин	заторможенное вращение	чистая жидкость	456	97,4	—	—	[34, 131]
N,N-Диметилнитрозамин	заторможенное вращение	Газ	431	88,4	—	—	[34, 131]
Азиридин	инверсия азота	в CCl_4	298	72,7	70,1±2,0	-6,2±1,4	[132]
Азиридии	инверсия азота	в декалине	298	71,5±3,0	63,9±1,6	+2,7±2,0	[132]
Азиридин	инверсия азота	Газ	338	72,0±0,2	63,5±2,6	-6,2±1,3	[132]
N,N-Диметилтиоформамид	заторможенное вращение	чистая жидкость	473	106,6	—	—	[34, 133]
N,N-Диметилтиоформамид	заторможенное вращение	Газ	420	94,1	—	—	[34, 133]
N,N-Диметилацетамид	заторможенное вращение	в CCl_4	298	72,3	—	—	[77]
N,N-Диметилацетамид	заторможенное вращение	Газ	305	65,5±0,4	—	—	[134]
N,N-Диметилтрифторацетамид	заторможенное вращение	10% в CCl_4	—	74,4±1,6*	73,6±2,5	-0,6±2,0	[137]
N,N-Диметилтрифторацетамид	заторможенное вращение	Газ	—	68,5±2,0	67,3±2,0	-1,1±0,3	[137]
Циклогексан	инверсия кольца	10% в CS_2	—	42,6	45,1	+2,8	[135, 136]
Циклогексан	инверсия кольца	1% в CS_2	—	42,2	43,0	+0,6	[135, 136]
Циклогексан	инверсия кольца	газ (333 кПа)	—	43,4	50,4	+5,7	[135,136]

* Здесь и ниже определены при 298К.

3. Частные методики

Известно немало методов, дополняющих или видоизменяющих классический метод АПФЛ. Многие из них применяются со времени начала интенсивных исследований ДЯМР и хорошо известны. К их числу относятся следующие: метод изотопных меток [15, 34, 145], метод, основанный на использовании лантанидных сдвигающих реагентов [34, 146, 147], метод прямой стереомутации (метод установления равновесия), [148 – 150]. Особый интерес представляют исследования внутреннего движения молекул, растворенных в нематических средах. В основе их лежит высокая чувствительность спектров частично-ориентированных молекул к процессам химического обмена, усредняющим некоторые константы прямого диполь-дипольного взаимодействия. Количественная оценка их энергетических барьеров возможна, если выполняются условия независимости внутримолекулярного движения и вращения молекулы как целого в матрице жидкокристаллической мезофазы. В методе есть и другие допущения и ограничения, но, тем не менее, он весьма привлекателен, поскольку позволяет получить активационные параметры, которые не могут быть определены другими способами (малые барьеры, барьеры в системах, где нет подходящих ЯМР-меток для изучения стандартными методами).

Детальное обсуждение этого метода, являющегося по существу частью ЯМР-исследований в мезофазе, можно найти в [151]. Отметим некоторые публикации последних лет, посвященные исследованию инверсии кольца в S-триоксане [152], псевдовращения в циклопентане [153], внутреннего вращения в алкиламидах в полистирольной матрице [154].

При наличии спектрометров, работающих на сильно различающихся частотах ν_0 , представляется заманчивым воспользоваться простотой и относительно высокой точностью нахождения k при T_C из отношения типа $k = \pi \Delta\nu / 2^{1/2}$ для взаимного обмена, где $\Delta\nu$ — предельное разделение линий. Поскольку $\Delta\nu$ зависит от ν_0 , то и T_C зависит от ν_0 (в амидах T_C меняется на 3° при изменении частоты от 60 до 220 МГц). Эта методика, по мнению ее авторов [155], гарантирует высокую точность оценки ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger . Вероятно, в отдельных случаях это справедливо, но надо заметить, что точность регистрации коллапса невысока и тем ниже, чем строже выполняется условие применимости этой приближенной формулы. Температура коллапса T_C определяется с погрешностью $\pm 2^\circ$, и наличие трех-четырех точек в очень узком диапазоне не может обеспечить высокую точность обработки уравнения вида (12). Но главный недостаток метода — это неоправданно большие затраты приборного времени: по сути дела, необходимо проводить весь кинетический эксперимент, от

медленного обмена до коллапса, на нескольких спектрометрах, поскольку коллапс должен быть зафиксирован весьма точно. Безусловно, необходимо во всех случаях пользоваться одним и тем же ЯМР-термометром.

Большие трудности вызывает использование формул для взаимного обмена, которые связывают k вблизи коллапса со спектральными параметрами и в которые входит в качестве переменного параметра рабочая частота ν_0 [156]. Вероятно, по этой причине указанные методики не получили распространения. Более привлекательным представляется использование эффекта «концертино химических сдвигов», возникающего при использовании последовательности из четырех импульсов с поворотом фазы на 90° [122]. В маловязких средах, в которых диполь-дипольное уширение отсутствует, длительность импульсов можно регулировать так, чтобы шкала химических сдвигов изменялась от 0 до 1 при неизменности констант непрямого спин-спинового взаимодействия. Эта техника, ставшая доступной в последние годы, может оказаться весьма полезной при анализе обмена в сложных спиновых системах и в системах с многопараметровым обменом (и, разумеется, при реализации упомянутых ранее методик с варьированием ν_0).

Метод быстрого изменения среды [157] был предложен для исследования заторможенного вращения в молекулах, которые нельзя нагревать из-за термической нестабильности. Он применим при наличии достаточно высоких энергетических барьеров, когда равновесие сильно зависит от полярности растворителя и время установления равновесия достаточно для регистрации ЯМР-спектров. Техника эксперимента довольно проста: исследуемое вещество быстро смешивают с растворителем, обладающим сильно отличающейся полярностью, и затем наблюдают установление нового равновесия при некоторой температуре. Возможности метода проиллюстрированы на примере изучения заторможенного вращения вокруг C—C-связи в 9-(2-метокси-1-нафтил)фтор-9-оле. Достигнута высокая точность оценки ΔH^\ddagger , равная ± 3 кДж/моль. Ограниченность метода очевидна: сохраняются обычные проблемы использования смешанных растворителей и проблемы несоответствия найденных высот барьеров величинам, полученным в неполярных растворителях. Нетрудно видеть, что этот метод близок к уже упоминавшемуся методу прямой стереомутации.

4. Релаксационные методы

Стандартные селективные релаксационные методы позволяют получить ту же информацию о процессах химического обмена, что и ДЯМР в стационарном режиме, однако их применение в области промежуточных скоростей обмена менее предпочтительно, главным образом из-за больших ошибок в определении констант скорости k .

В предельных для АПФЛ областях медленного и быстрого обмена релаксационные методы дают более точные значения k .

Известны методики, связанные с использованием релаксационных процессов, которые позволяют получить данные, не доступные методу АПФЛ. Одна из них — измерение времени релаксации T_1 во вращающейся системе координат [34, 158]. На систему ядерных спинов воздействуют 90° радиочастотным импульсом амплитуды B_1 вдоль оси x . В тот момент, когда прецессирующий (с частотой $\nu_1 = \gamma B_1 / 2\pi$) вектор намагниченности \mathbf{M} выстраивается строго вдоль оси y , фазу импульса изменяют на 90° , и он оказывается приложенным вдоль оси y . Поскольку теперь векторы \mathbf{V} и \mathbf{M} параллельны, вектор \mathbf{M} удерживается вдоль оси y . При этом происходит экспоненциальное уменьшение длины вектора \mathbf{M} с характеристическим временем T_1 . В простейшем случае двустороннего обмена

$$(T_{1p}^{-1})_{\text{обм}} = T_{1p}^{-1} - T_1^{-1} = \frac{\pi^2 k \cdot \Delta\nu^2}{k^2 + 4\pi^2 \nu_1^2}.$$

Это соотношение верно при условии $\Delta\nu^2/k \ll 1$ и $\Delta\nu \ll \nu_1 \ll \nu_0$. Метод позволяет измерять скорости в интервале 10^3 — 10^6 с $^{-1}$ и определять $\Delta\nu$, что недоступно в прямых экспериментах в этом диапазоне констант скорости.

В другом методе [24], известном как «метод передачи насыщения», используют прямой ЯЭО в системах с медленным химическим обменом. Разработана также методика, в основе которой лежит кросс-релаксационный ЯЭО [160, 161]. Идея метода передачи насыщения проста и изложена в работах [15, 24, 162]; если на ядра, находящиеся в положении r , воздействовать дополнительным насыщающим радиочастотным полем, то произойдет изменение интенсивности линии, соответствующей ядерным переходам в положении S , если имеют место взаимные перескоки ядер между этими положениями. Этот метод полезен при исследованиях сложного химического обмена, но имеет ограниченное применение; линии в спектре, соответствующие этим положениям, должны быть достаточно удалены друг от друга, чтобы не возникало биений двух используемых радиочастот. Указанное затруднение легко преодолимо в спектроскопии ЯМР ^{13}C (но для этого требуется дополнительный импульсный генератор). Метод позволяет измерять константы скорости на 2 — 3 порядка меньше, чем в АПФЛ. Вопросы его использования с учетом возможностей современной техники эксперимента обсуждаются в работах [163 — 165].

В последние годы получили развитие кинетические исследования с использованием 2-D-спектроскопии, которые в ряде случаев являются альтернативой методу передачи насыщения [166 — 171]. Вероятно, они окажутся эффективными при исследовании многопараметрового обмена,

но пока носят в значительной степени сравнительный и рекламный характер*.

* * *

Безусловно, ДЯМР с использованием в настоящее время техники эксперимента исключительно высокого уровня является мощным методом исследования стереодинамики, таутомерных превращений и других процессов химического обмена. Во многих случаях широкие возможности метода позволяют преодолеть трудности при изучении систем со сложным обменом. Однако это не снимает общей проблемы неоднозначности, возникающей при использовании АПФЛ, и здесь необходимы серьезные усилия для поиска эффективных способов анализа температурных зависимостей спектров ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gutowsky H.S., McCall D.W., Slichter C.P.* J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 279.
2. *Gutowsky H.S., Saika A.* Ibid., 1953, v. 21, p. 1688.
3. *Anderson R.W.* J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 316.
4. *Kubo R.J.* Ibid., 1954, v. 9, p. 935.
5. *McConnell H.M.* J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 430.
6. *Kaplan J.* Ibid., 1958, v. 28, p. 278; 1958. v. 29, p. 462.
7. *Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г.* Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: Изд-во ин. лит., 1962, с. 267.
8. *Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И.* ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983, с. 269.
9. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф А.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1. М.: Мир, 1968, с. 456.
10. *Минкин В.И., Олехнович Л.П., Жданов Ю.А.* Молекулярный дизайн таутомерных систем. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1977, с. 61.
11. *Лэдд Дж., Уордейл Г.* В кн.: Внутреннее вращение молекул /под ред. Орвил-Томаса В. Дж. М.: Мир, 1977, с. 103.
12. *Сергеев Н.М.* Спектроскопия ЯМР. М.: Изд. МГУ, 1981, с. 100.
13. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984.
14. *Иванова Т.М., Кугатова-Шемякина Г.П.* Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1095.
15. *Сергеев Н.М.* Там же, 1973. т. 42, с. 769.

* Это действительно так, но так называемая методика 2D NOESY применима только в области медленного обмена (примечание автора).

16. *Garbisch E.W. (Jr.), Hawkins B.L., Mackay K.D.* In: Conformational Analysis. Scope and Present Limitation /Ed. by Chiurdogly G. N. Y.— London: Acad. Press, 1971, p. 93.
17. *Jackman L.M., Sternhell S.* In: Application of NMR Spectroscopy to Organic Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1969, p. 366.
18. *Johnson C.S. (Jr.).* In: Advances in Magnetic Resonance, v. 1/Ed, by Waugh J.S. N. Y.— London: Acad. Press, 1965, p. 33.
19. *Reeves C.W.* In: Advances in Physical Organic Chemistry /Ed. by Gold V. N. Y. — London: Acad. Press, 1965, v. 3, p. 187.
20. *Lynden-Bell R.M.* In: Progress in NMR Spectroscopy, v. 2/Ed. by Emslew J., Feenev J., Sutcliffe L. Oxford: Pergamon Press, 1967, p. 163.
21. *Binsch G.* In: Topics in Stereochemistry, v. 3/Ed. by Eliel E. L., Allinger N. L. N.Y.: Intersci., 1968, p. 97.
22. *Sutherland I.O.* In: Annual Reports NMR Spectroscopy, v. 4/Ed. by Mooney E. F. London — N. Y.: Acad. Press, 1971, p. 71.
23. *Siddal T.H., Stewart W.E.* In: Progress in NMR Spectroscopy, v. 5/Ed. by Emslew J., Feenev J., Sutcliffe L. Oxford: Pergamon Press, 1969, p. 35.
24. *Hoffman R.H., Forsen S.* Ibid., 1966, v. 1, p. 173.
25. Nuclear Magnetic Resonance. A Special Periodical Reports. The Chem. Soc. London: Burlington House. 1972—1976.
26. Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy /Ed. by Jackman L. M., Cotton F.A. N. Y. — San-Francisco — London: Acad. Press., 1975.
27. *Mann B.E.* In: Progress in NMR Spectroscopy, v. 1/Ed. by Emslew J., Feenev J., Sutcliffe L. Oxford: Pergamon Press, 1977, p. 95.
28. *Aime S., Milone L.* Ibid., 1979, v. 11. p. 183.
29. *Anet F.A.L.* In: Topics in ¹³C-NMR Spectroscopy, v. 3/Ed. by Levy G. N. Y. — London – Sydney — Toronto: John Wiley, 1979, p. 84.
30. *Steigel A.* In: Basic Principles and Progress, v. 15/Ed. by Diehl P., Fluck I., Kosfeld R. Berlin — N. Y. — Heidelberg: Springer Verlag, 1978, p. 1.
31. *Свифт Т.Дж.* В кн.: Методы исследования быстрых реакций /под ред. Хеммиса Г. М.: Мир, 1977, с. 579.
32. *Laszlo P.* In: Progress in NMR Spectroscopy. v. 13/Ed. by Emsiew J., Feenev J., Sutcliffe L. Oxford: Pergamon Press, 1979, p. 257.
33. *Kaplan J.I., Fraenkel G.* NMR Chemical Exchanging Systems. N. Y. — London: Acad. Press. 1980.
34. *Sandstrom J.* Dynamic NMR Spectroscopy. London: Acad. Press, 1982.
35. *Reeves L.W.* См. [26], p. 83.
36. Nuclear Magnetic Resonance Literature. Abstracts and Index. Illinois: Preston Publication. 1979—1983.
37. *Reeves L.W., Shaw K.N.* Canad. J. Chem., 1970. v. 48, p. 3641.
38. *Слуктер И.* ОСНОВЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА. М.: Мир. 1981, с. 175.
39. *Alexander S.J.* J. Chem. Phys., 1963. v. 38, p. 1787; 1964 .v. 40, p. 2741.
40. *Alexander S.J.* J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 967.

41. *Kaplan J.I., Fraenkel G. J. Amer. Chem. Soc., 1972. v. 94. p. 2907.*
42. *Kaplan J.I., Yang P.P., Fraenkel G. J. Chem. Phys., 1974, v. 60. p. 4890.*
43. *Binsch G. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1304.*
44. *Kleier D.A., Binsch G. J. Magn. Res, 1970, v. 3, p. 146.*
45. *Szymanski S., Gyff-Keller A. Ibid., 1974, v. 16, p. 182.*
46. *Binsch G. См. [26], p. 45.*
47. *Klemperer W.G. Ibid., p. 23.*
48. *Dahlqvist K.-I. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 683.*
49. *Wennerbeck I., Sandstrom. Org. Magn. Res., 1972. v. 4. p. 783.*
50. *Аганов А.В. Дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ им. В.И. Ульянова-Ленина, 1969.*
51. *Anet F.A.L., Anet P. См. [26]. p. 543.*
52. *Jacpan L.M. Ibid., p. 203.*
53. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983, с. 138.*
54. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969, с. 65.*
55. *Steigel A., Sauer J., Kleier D.A., Binsch G. J. Am. Chem. Soc, 1972, v. 94, p. 2770.*
56. *Drakenberg T., Forsen S. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 1.*
57. *Allerhand A., Gutowsky H.S., Jonas J., Meinzer R.A. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3185.*
58. *Spaargaren K., Korver P.K., Van-der Haak P. J., de Boer Th. Org. Magn. Res., 1971, v. 3, p. 605.*
59. *Drakenberg T., Dahlqvist K.-I., Forsen S. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 694.*
60. *Ramey K.C., Loik D.J., Whitehurst P.W., Wise W.B., Mukherjee R., Rosen J.F., Moriarty R.M. Org. Magn. Res., 1971, v. 3, p. 767.*
61. *Kimura K. J. Magn. Res., 1983, v. 52, p. 13.*
62. *Calsolari A., Conti F. J. Chem. Soc, B, 1970, p. 555.*
63. *Dahlqvist K.-I., Forsen S., Alm T. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 651.*
64. *Carter R.E., Marion J. Ibid., 1970, v. 24, p. 195.*
65. *Hoffner D., Tamir J., Binsch G. Org. Magn. Res., 1978, v. 11, p. 172.*
66. *Hoffner D., Lesko S.A., Binsch G. Ibid., 1978, v. 11, p. 179.*
67. *Laszlo P. In: Progress in NMR Spectroscopy, v. 3/Ed. by Emsley J., Feeney J., Sutcliffe L. Oxford: Pergamon Press, 1967, p. 232.*
68. *Homer J. Appl. Spectroscopy Rev., 1975, v. 9, p. 1.*
69. *Dimitrov V. S., Ladd J. A. J. Magn. Res., 1979, v. 36, p. 401.*
70. *Абрахем Р.Дж., Бретшнайдер Е. В кн.: Внутреннее вращение молекул / под ред. Орвил-Томаса В. Дж. М.: Мир, 1977, с. 405.*
71. *Spaargaren K., Korver P.K., Van-der Haak, de Boer Th. Org. Magn. Res., 1971 v. 3, p. 615.*
72. *Wittaker A.G., Siegel S. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1575.*

73. *Мусина А.А., Аганов А.В., Курамышин И.Я., Самитов Ю.Ю., Муратова А.А.* Журн. структ. химии, 1976, т. 17, с. 316.
74. *Арбузов Б.А., Аганов А.В., Зобова Н.Н., Софронова О.В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 387.
75. *Hasha D.L., Equichi T., Jonas J. J.* Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2290.
76. *Аганов А.В., Самитов Ю.Ю., Клейман Ю.Л., Шрейберт А.И.* Журн. структ. химии, 1970, т. 11, с. 770.
77. *Reeves L.V., Shaw K.N.* Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 3671.
78. *Reeves L.V., Shaddick R.C., Chaw K.N.* Ibid., 1971, v. 49, p. 3683.
79. *Spassov S.L., Dimitrov V.S., Agova M., Kantschowska I., Todorova R.* Org. Magn. Res., 1971, v. 3, p. 551.
80. *Lieler M. J.* Magn. Res., 1971. v. 5, p. 333.
81. *Клочков В.В., Аганов А.В., Самитов Ю.Ю., Арбузов Б.А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 316.
82. *Sandstrom J., Wennerbeck I.* Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 1191.
83. *Арбузов Б.А., Аганов А.В., Зобова Н.Н., Клочков В.В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 758.
84. *Fong C.W., Grant H.C.* Org. Magn. Res., 1980, v. 14, p. 147.
85. *Бахмутов В.И., Бабаевский К.К., Федин Э.И.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 776.
86. *Jameson A.K., Jameson C.J. J.* Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8559.
87. *Schneider H.J., Freitag W., Schammer M. J.* Magn. Res. Commun., 1975, v. 18, p. 395.
88. *Morin F.G., Solum M.S., Withers J.D., Grant D.M., Balling D.K. J.* Magn. Res., 1982, v. 48, p. 138.
89. *Дашевский В.Г.* Конформация органических молекул. М.: Химия, 1974, с. 38, 307.
90. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979, с. 366.
91. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983, с. 3.
92. *Гиттинс В.М., Уин-Джонс Е., Уайт Р.Ф.* В кн.: Внутреннее вращение молекул /под ред. Орвил-Томаса В. Дж. М.: Мир, 1977, с. 352.
93. *Полежаева Н.А., Аганов А.В., Хаяров А.И., Арбузов Б.А.* Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 376.
94. *Негребецкий В.В., Богельфер Л.Я., Сеница А.Д., Кальченко В.И., Кришталь Г.С., Марковский Л.Н.* Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1496.
95. *Олехнович Л.П., Михайлов И.Е., Иванченко Н.М., Жданов Ю.А., Минкин В.И.* Журн. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1355.
96. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972, с. 448.
97. *Sjostrom M., Wold S.* Acta Chem. Scand., 1981, v. 35B, p. 537.

98. *Anet F.A.L., Yavari I.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7640.
99. *Альбер С.Н., Лагозинская Г.В., Манелис Г.Б., Фельдман Э.Б.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1719.
100. *Bushweller C.H., Wang C.Y., Reng J., Lourandos H.E.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3938.
101. *Bushweller C.H., Bhat C, Letendre L.I., Brunelle J.A., Bilofsky H.S., Ruben H., Templeton D.H., Zalkin A.* Ibid., 1975, v. 97, p. 65.
102. *Menard D., St-Jaques M.* Canad. J. Chem., 1981, v. 59, p. 1160.
103. *Wang C.Y., Bushweller C.H.* J. Am. Chem. Soc, 1977, v. 99, p. 313.
104. *Oki M., Kono M., Kihara H., Nakamura N.* Bull. Chem. Soc. Japan., 1979, v. 52, p. 1686.
105. *Аганов А.В., Клочков В.В., Самитов Ю.Ю.* Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 1157.
106. *Клочков В.В., Аганов А.В., Самитов Ю.Ю., Арбузов Б.А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2507.
107. *Whitesides G.M., Fleming J.S.* J. Am. Chem. Soc, 1967, v. 89, p. 2855.
108. *Олехнович Л.П., Борисенко Н.И., Бударина З.Н., Метлушенко В.П., Жданов М.А., Минкин В.И.* Журн. орг. химии, 1982, т. 18, с. 1785.
109. *Eisenhut M., Mitchell H.L, Traficant D.D., Kaufman R.J., Deutch J.M., Whitesides G.M.* J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5385.
110. *Арбузов Б.А., Клочков В.В., Аганов А.В., Мареев Ю.М., Самитов Ю.Ю., Виноградова В.С.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 529.
111. *Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Ремизов А.Б., Аганов А.В., Анонимова И.В., Сергеева Г.Н., Клочков В.В.* Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 109.
112. *Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Клочков В.В., Анонимова И.В., Аганов А.В.* Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 442.
113. *Арбузов Б.А., Клочков В.В., Аганов А.В., Мареев Ю.М., Самитов Ю.Ю.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1687.
114. *Арбузов Б.А., Аганов А.В., Клочков В.В., Самитов Ю.Ю., Мареев Ю.М., Виноградова В.С.* Там же, 1984, с. 1501.
115. *Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Клочков В.В., Аганов А.В.* Там же, 1980, с. 1685.
116. *Wille E.E., Stephenson D.S., Capriel P., Binsch G.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v 104, p. 405.
117. *Wilson N.K., Stothers J.B.* In: Topics in Stereochemistry, v. 8/Ed. by Eliel E. L., Allinger N. I. N. Y.— London: John Willey, 1974, p. 2.
118. *Сергеев Н.М., Субботин О.А.* Успехи химии, 1978, т. 47, с. 447.
119. *Сергеев Н.М.* Дис. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1981.
120. *Akaness D.W.* Acta Chem. Scand., 1977, v. 31A, p. 845.

121. *Аганов А.В., Полежаева Н.А., Хаяров А.И., Арбузов Б.А.* Изв. АН СССР, Сер хим., 1984, с. 2219.
122. *Фаррар Т., Бэккер Э.* Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973, с. 111, 154.
123. *Sandstrom J., Sjostrand U.* Tetrahedron, 1978, p. 371.
124. *Kanamori K., Roberts J.D.* J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4698.
125. *Levy G.C., Lichter R.L.* Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. N. Y.—Chichester — Brisbane — Toronto: John Willey, 1979, p. 180.
126. *Gust D., Roberts J.D.* J. Am. Chem. Soc. 1977, v. 99, p 3637.
127. *Yeh Herman J.C., Sato M., Morishima I.* J. Magn. Res., 1977, v. 26, p. 365.
128. *Irving C.S., Lapidot A.* Chem. Communs., 1977, p. 184.
129. *Chun Yu., Vavari I., Roberts J.D.* Org. Magn. Res., 1982, v. 18. p. 74.
130. *Nee M., Chun Yu., Squillacote M.E., Roberts J.D.* Ibid., p. 125.
131. *Harris R.K., Spragg R.A.* Chem. Communs., 1967, p. 362.
132. *Carter R.E., Drakenberg T., Bergman N.-A.* J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6990.
133. *Drakenberg T.* J. Phys. Chem.. 1976, v. 80, p. 1023.
134. *Feigel M.* Chem. Communs.. 1980, p. 456.
135. *Ross B.D., True N.S.* J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 1382.
136. *Ross B.D., True N.S.* Ibid., p. 4871.
137. *Ross B.D., True N.S., Decker D.L.* J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 89.
138. *Raynes W.T., Chadburn B.P.* J. Magn. Res., 1973, v. 10, p. 218.
139. *Bernstein H.J.* Pure Appl. Chem., 1972, v. 32, p. 75.
140. *Ludemann H.-D., Raychschwalb R., Lang E.* Angew. Chem., 1977, B. 89. S. 340.
141. *Pizaniello D.L., Helm L., Meier P., Merbusk A. E.* J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4548.
142. *Nobble W.J., Brower K.R., Brower C., Chang S.* Ibid., 1982, v. 104, p. 3150.
143. *Morichima J., Hara M.* Ibid., 1982, v. 104, p. 6833.
144. *Fumio J., Saika A., Hiroaki Y., Akira S.* Chem. Lett., 1981, p. 247.
145. *Audin P., Gunter H.* Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 1000.
146. *Cheng H.N., Gutowsky H.S.* J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1039.
147. *Quelgebeur J.-P., Yasukawa T.* Ibid., 1982, v. 86, p. 204.
148. *Mannschreck A.* Tetr. Lett. , 1965, p. 1967.
149. *Mannschreck A., Mattheus A., Rissmann G.* J. Mol. Spectr., 1967, v. 27, p. 15.
150. *Jaeschke A., Muensch A., Schmid H.G., Friebolin H., Mannschresk A.* Ibid., 1969, v. 31, p. 14.
151. *Emsleu J., Lindon J.C.* In: NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvent. Oxford— N. Y.: Pergamon Press, 1975, p. 158.

152. *Luz Z., Naor R., Meirovitch E.* J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6621.
153. *Poupko R., Luz Z., Zimmermann H.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5307.
154. *Chan B., Shukla J.P., Walker S.* J. Mol. Struct., 1983, v. 102, p. 165.
155. *Guiowsky H.S., Cheng H.N.* J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2439.
156. *Самитов Ю.Ю., Ихсанов Р.Н.* Оптика и спектр. , 1982, т. 54, с. 656.
157. *Nakamura M.* J. Chem. Soc. Japan. Chem. Lett., 1980, p. 665.
158. *Stilbs P., Moseley M.M.* J. Magn. Res., 1978, v. 31, p. 55.
159. *Forsen S., Hoffman R. H.* J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2892.
160. *Noggle J. H., Schirmer R.M.* The Nuclear Overhauser Effect. Chemical Application. N. Y.—London: Acad. Press, 1971, p. 125.
161. *Borso M., Maciel G.E.* J. Magn. Res., 1981, v. 43, p. 175.
162. *Филипсборн В.* Успехи химии. 1974, т. 43, с. 455.
163. *Mann B.E.* J. Magn. Res., 1977, v. 25, p. 91.
164. *Hvidt A., Gesmar H., Led J.J.* Acta. Chem. Scand., 1983, v. 37B, p. 227.
165. *Led J. J., Gesmar H.* J. Magn. Res., 1982, v. 49, p. 444.
166. *Macura S., Huang Y., Ernst R.R.* Bull. Magn. Res., 1981, v. 2. p. 1.
167. *Huang Y., Macura S., Ernst R.R.* J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 5327.
168. *Bodenhausen G., Ernst R.R.* Ibid. 1982, v. 104, p. 1304.
169. *Garlick P.B., Turner C.J.* J. Magn. Res., 1983, v. 51, p. 536.
170. *Macura S., Huang Y., Suter D., Ernst R.R.* Ibid., 1981, v. 43, p. 259.
171. *Jeener J., Meier B.H., Bachmann P., Ernst R.R.* J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 45.



Фото 1.

1957 г. Казань. Авиастроительный завод. На производственной практике. Слева: учитель труда в школе №94 М.П. Косарев, (вратарь команды «Крылья Советов», предшественницы «АК Барса»). Справа: школьный друг А.К. Утеев, до гибели работавший в лаборатории МРС физфака КГУ



Фото 2.

1959 г., июль-август. Казань. Бригадир плотников студент физмата КГУ А.В. Аганов на стройке – реконструкции здания бывшего Богоявленского храма (собора, 1741 г. постройки, с 1939 года до передачи КГУ под спортзал это здание использовалось как склад). В годы перестройки здание было возвращено верующим и ныне полностью восстановлено. Расположен храм в начале ул. Баумана внутри двора, за колокольней (постройка 1895-1897 гг.)



Фото 3.

1964 г. Лаборатория ИСОС химфака КГУ. Аспирант КГУ А.В. Аганов за настройкой спектрометра ЯМР КГУ-3



Фото 4.

1966 г. Р. Эрнст[∞], пока еще сотрудник фирмы «Вариан» (США), за разработкой первого ЯМР спектрометра с Фурье-преобразованием. Из статьи Stu Borman, и др.: Chemistry Crystallizes Into Modern Science». <http://pubs.acs.org/cen/hotarticles/cenear/980112/crystal2.html>

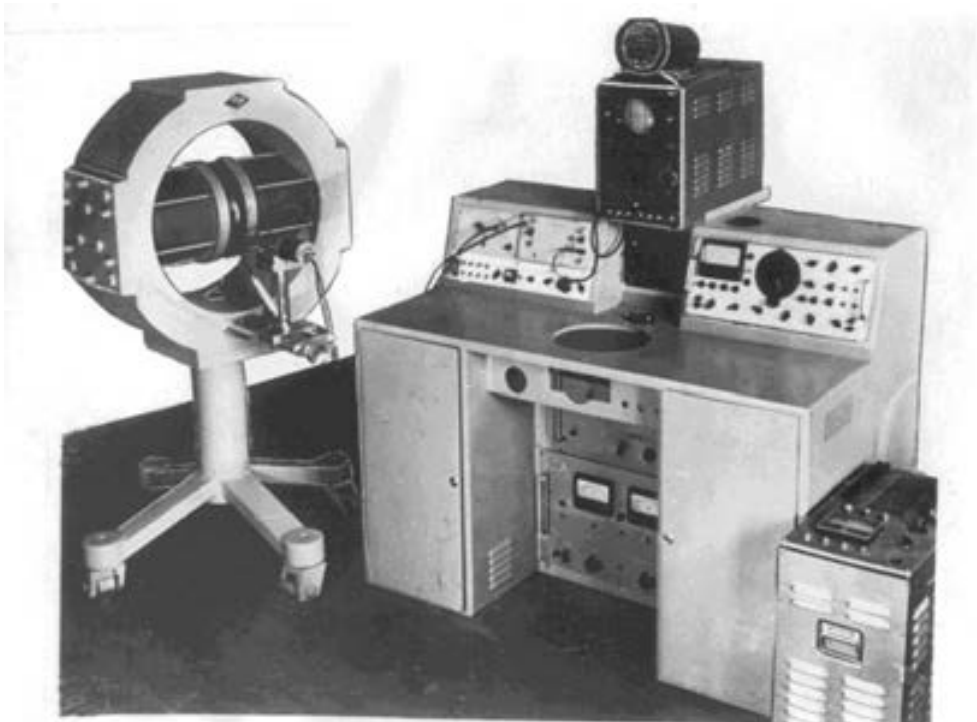


Фото 5.

Спектрометр ЯМР КГУ-4. Хранится в ИОФХ им А.Е. Арбузова РАН



Фото 6.

Начало 1960-х. На даче Ю.Ю. Самитова в Ташевке (деревня на берегу Волги) после семинара. Слева направо: Ю.Ю. Самитов, А.В. Аганов, Р.М. Аминова, Т.В. Зыкова, Л.К. Аминов (ныне проф. каф. теор. физики КФУ)



Фото 7.

1964–1965 гг. На фоне ЯМР КГУ-1 и ЯМР КГУ-3 в лаб. ИСОС химфака КГУ. Слева направо: завлаб, проф. Ю.Ю. Самитов, зав. каф. орг. химии проф. А.И. Коновалов[∞], научн. рук. лаб. ИСОС акад. АН СССР Б.А. Арбузов[∞]



Фото 8.

1969 г., июнь. Казань. Президиум Междун. конф., посвященной 25-летию открытия ЭПР. Слева направо, первый ряд: Е.К. Завойский[∞], С.А. Альтшулер[∞], А. Кастлер, К. Гортер, А. Абрагам; второй ряд: Б.А. Арбузов, директор КФТИ КФАН СССР Х.М. Муштари, проф. М.М. Зарипов[∞]



Фото 9.

1973 г., ноябрь. В дни празднования 70-летия Б.А. Арбузова, в лаб. ИСОС. Слева направо: В.Н. Зинин, Ф.Х. Каратаева, Э.Г. Яркова, А.Н. Кузовкин, Б.А. Арбузов, Ю.Ю. Самитов, А.И. Хаяров, О.И. Данилова, А.А. Нафикова (Мусина), А.В. Аганов, Р.М. Аминова, А.Б. Ремизов, В.В. Клочков, А.И. Абдулнасыров, (см. заметку о Ю.Ю. Самитове)



Фото 10.

1969 г. Казань. На «Сковородке» перед гл. зданием КГУ в дни Межд. конф., посвященной 25-летию открытия ЭПР. В центре: Л.Л. Декабрун, один из организаторов первых в стране ЯМР лаб. (ИХФ АН СССР). Справа: А.В. Аганов спустя неделю после защиты канд. дисс., оппонентом по которой выступал Л.Л. Декабрун



Фото 11.

В.Ф. Быстров[∞] в рабочем кабинете. Фотография раннего периода



Фото 12.

1955 г. Казань. Перед колоннами главного здания КГУ с гостями из КНР. В первом ряду: в центре ректор ун-та проф. М.Т. Нужин[∞], справа - мой тесть А.А. Мильмухаметов, зав. отделом агитации и пропаганды Татарского ОК КПСС (здесь и далее указаны должности на тот период). Во втором ряду слева направо: гл. ред. газеты «Советская Татария» М.А. Колодин; зав. отделом науки, культуры и школ ОК КПСС К.Ф. Фасеев; Юдин; собкор газеты «Правда» по Татарии С.С. Бахтияров (фотография подарена им); гл. ред. газеты «Совет Татарстаны» Г.М. Рябков



Фото 13.

Начало 1970-х. Казань. Завод «Пишущих устройств» (позднее «Терминал»). Слева направо: предс. КФАН СССР, д-р КФТИ (ныне КФТИ им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН) М.М. Зарипов, зам. д-ра завода В.С. Аганов (мой отец), гл. инженер В.Б. Алеев, акад. АН СССР, д-р ИКИ АН СССР Р.З. Сагдеев[∞], д-р завода Н.С. Якубов (приведены должности на тот период)



Фото 14.

1984 г. Ростов-на-Дону, на даче Лени Константиновского. У кастрюли с рыбой Н.И. Борисенко[∞]. Стоят: В.С. Юрьева (все н.с. лаб. ЯМР НИИ ФОХ РГУ), Р.З. Сагдеев[∞], А.В. Аганов



Фото 15.

1987 г. Новосибирск. Академгородок. На IX международной летней школе АМПЕРЕ⁽⁹⁾. Слева направо: А. Абрагам, А.В. Аганов, Г.В. Скроцкий – проф. зав. каф. МФТИ, основатель и руководитель Всесоюзных научных школ по магнитному резонансу

1987 – 2012 гг.

И СНОВА – ПОИСКИ «СЕБЯ»

Ряд обстоятельств радикально повлиял на характер последующей научной работы: занятие должности заведующего кафедрой общей физики⁽¹⁴⁾ на физическом факультете университета (1986), а следом и должности декана (1991), обустройство жизни своей и нового коллектива. И, конечно, преждевременная кончина Ю.Ю. Самитова (1987) и, как следствие, забота о своих коллегах – учениках по лаборатории, и ответственность за развитие научного направления «Спектроскопия ЯМР в химии». И далее перестройка, драматическим последствием которой было лишение вузов статуса научных организаций (теперь вузы именуются образовательными учреждениями), и, следовательно, ликвидация статуса научных лабораторий, поскольку их прямое бюджетное финансирование было прекращено (осталось только финансирование по темам, а научные лаборатории стали виртуальными). Эта нелепица сохраняется до сих пор. Фактически это означало расформирование лабораторий, что и произошло повсеместно. Некоторые сотрудники ушли в другие сферы деятельности. Но многих удалось пристроить на кафедре общей физики и продолжить экспериментальную работу на базе лаборатории на химфаке, которая лишилась автономии и теперь полностью отошла к кафедре органической химии (автономия долгое время сохранялась благодаря авторитету Ю.Ю. Самитова). Поездка в ГДР в 1988 г. на последующую научную деятельность практически не повлияла, но была полезной в других отношениях⁽¹⁵⁾. Удивительно, но в 1990 г. на развалинах СССР удалось приобрести современный ЯМР спектрометр «UNITY-300» фирмы «Вариан» (США): прибор заказывало Министерство высшего образования СССР, а долго расплачивалось профильное министерство Российской Федерации. Такая удача выпала и еще нескольким университетам – Ростовскому и Иркутскому. А покупателям из других ведомств не повезло – деньги не нашлись и приборы у них отобрали. И тем более удивительно, что мы еще два года получали валюту на приобретение опций, которые не смогли включить в первую заявку. Но это уже другая история, почти приключенческая⁽¹⁶⁾.

О работе на спектрометре, обработке спектров пришлось позабыть. Не говоря уже о подготовке образцов и работе с паяльником в руках; т.е. обо всем, что составляет суть экспериментальной работы и доставляет наибольшее удовлетворение. Вероятно, это общее правило (либо детали – либо целое). Здесь, как и музыканту, нужны каждодневные упражнения – техника эксперимента очень сложна, а приборное время всегда

ограничено. Какое-то время еще удавалось поработать вместе с оператором для решения сложных динамических задач. Должен сказать, что это позволяет весьма эффективно использовать приборное время и возможности спектрометра – наиболее точное сравнение – автогонки, где в машине сидят водитель и штурман. Идеальный вариант, когда под рукой механик. Но вскоре и это закончилось. В первое время это сильно угнетало. Но так было с моим учителем Ю.Ю. Самитовым, который перестал записывать спектры, как только почувствовал, что мы это делаем лучше, чем он. В лаборатории было негласное соревнование, кому удастся получить максимальное разрешение на эталонном образце, и поэтому иногда нам удавалось превзойти паспортные характеристики прибора. Но это предполагало регулярную работу на приборе, что Юсуф Юнусович ввиду занятости позволить себе не мог. Так случилось и с моими коллегами – сверстниками, а теперь происходит и с некоторыми учениками.

Итак, о научных результатах. Надо сказать, что по завершении описанного цикла работ по ДЯМР осталось большое поле деятельности – задел на будущее для всей группы. Кандидатские диссертации успели защитить только аспирант В.В. Клочков (1980) и соискатель А.И. Хаяров (1986), материалы которых фрагментарно были использованы и в моей докторской диссертации. Вопросами установления схемы химического обмена и количественного анализа двумерных обменных спектров занимался аспирант К.А. Ильясов. Это была одна из первых, и не только в нашей стране, серия таких работ [65 – 68], завершившаяся защитой кандидатской диссертации в 1990 году. Дело в том, что так называемый метод 2D NMR NOESY (двумерная ЯМР спектроскопия с использованием ядерного эффекта Оверхаузера или NOE) использовался (и сейчас используется), большей частью, для установления путей переноса намагниченности (т.е. схемы обмена) при медленном в шкале ЯМР обмене. Интересно отметить, что на конгрессе AMPERE (1994, г. Казань) Рихард Эрнст[∞] долго «пытал» Камиля Ахатовича у стенда на предмет, как ему удалось реализовать расчеты констант скорости обмена – таких работ в мире были на то время единицы. В последующем К.А. Ильясов занялся ЯМР томографией. Длительное время (1995 – 2006) работал в Германии в Институте экспериментальной радиологии и медицинской физики университета г. Фрайбурга в группе профессора Ю. Хеннига[∞]. Сейчас вновь работает в нашем коллективе в области медицинских приложений ЯМР томографии и в ноябре 2011 г. защитил докторскую диссертацию. А последующее развитие двумерных методик нашло отражение в кандидатских диссертациях аспирантов А.В. Клочкова, Б.И. Хайрутдинова (2004) и Т.А. Гадиева (2007). Пожалуй, самой продолжительной была серия работ по учету эффектов среды, проявляющихся практически в любом ДЯМР эксперименте, начатых еще в 1970-х гг. [87 – 88]. Разработка

методологии количественного анализа эффектов растворителя была темой кандидатской диссертации Ш.К. Латыпова (1990)*.

Работы К.А. Ильясова и Ш.К. Латыпова были выполнены на ЯМР спектрометре WM-250 фирмы «Брукер» (Германия) в лаборатории радиоспектроскопии ИОФХа, которую возглавлял проф. А.В. Ильясов. Их материалы частично вошли в докторскую диссертацию В.В. Клочкова «Динамический ЯМР карбо- и гетероциклов среднего размера» (1991), посвященную изучению общих стереодинамических закономерностей в этих рядах соединений. Эти же вопросы были предметом исследования кандидатской диссертации Р.А. Шайхутдинова (1998). Логическим завершением этого направления исследований было установление стереодинамических закономерностей в молекулах при изменениях фазы образца: «газ – раствор – молекулярный кристалл» и публикация серии работ [49, 50, 97, 98, 100] по ЯМР в молекулярных кристаллах. Эти материалы вошли в кандидатские диссертации аспирантов А.И. Рахматуллина (1999) и А.Р. Юльметова (2006). Работа А.И. Рахматуллина, вероятно, была первой диссертацией в стране по этой тематике. А А.Р. Юльметову удалось под руководством Р.М. Аминовой реализовать оригинальные квантово-химические расчеты структуры молекулярных кристаллов и химических сдвигов углерода-13, чем он немало удивил коллег из группы академика В.И. Минкина во время конференции в Ростове-на-Дону в 2001 году. Айдар Юльметов сделал доклад по методике таких расчетов вслед за мной. После доклада, посвященного обзору ЯМР исследований в молекулярных кристаллах, я подошел к весьма авторитетному эксперту в вопросах квантовой химии проф. Р.М. Миняеву, чтобы услышать его комментарии по работе (дело было накануне защиты диссертации А.Р. Юльметова). Руслан Михайлович лишь бросил фразу: «Отличная работа. Где ты такого нашел?».

Исследования эффектов среды в ДЯМР эксперименте проходят лейтмотивом практически во всех наших работах. Но следует заметить, что проблеме учета влияния среды в спектроскопии ЯМР уделялось большое внимание со времени первых публикаций [14а, 14б]. В разные периоды предлагались различные модели. Здесь как бы три относительно самостоятельные задачи. Одна – получение спектральных и структурных данных в условиях бесконечного разбавления (модель изолированной

* К сожалению, Шамяля Камильевича Латыпова не удалось оставить в университете – был запрет на трудоустройство выпускников, которые не имеют в г. Казани жилплощади. Были и другие запреты, например, не рекомендовали оставлять в университете на работу детей преподавателей университета – в стране была объявлена очередная кампания, на этот раз борьба с «семейственностью». С трудом, но этот запрет иногда удавалось преодолевать. Его удалось пристроить в лабораторию радиоспектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, которую он сейчас и возглавляет.

молекулы), что позволяет сопоставлять эти данные с результатами квантово-химических расчетов на модельных соединениях с последующим применением апробированных расчетных методов для решения задач в реальных молекулярных системах. Другая задача – количественная оценка эффектов среды и разработка адекватных теоретических моделей. И наконец, использование растворителя как химического реагента, способного к образованию различных внутри- и межмолекулярных ассоциатов, а также в качестве жидкокристаллической матрицы (среды) для решения разнообразных физико-химических задач. Это проиллюстрировано, например, в цикле работ Ш.К. Латыпова, выполненных в период работы в Испании, в университете Сантьяго-де-Компастелло (1993 – 1997) [125 – 129, 140, 141] и завершившихся защитой докторской диссертации «Дизайн хиральных дериватирующих реагентов для определения абсолютной конфигурации органических соединений методом ЯМР» (1999). И далее – в цикле работ, выполненных в лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ и вошедших в кандидатские диссертации теперь уже его учеников: А.В. Козлова (2008), С.В. Харламова (2008), А.А. Баландиной (2008) [131, 133, 135 - 139, 145, 147, 150, 153]. Каждая публикация сама по себе ценна, некоторые из них цитируются в Главе 2. Но одну [150] хотелось бы отметить. В ней описаны наномолекулярные машины в системах «гость – хозяин». Еще в середине 70-х годов прошлого столетия я пытался получить и исследовать подобные «управляемые» системы – их рассматривали в контексте моделей будущих элементов молекулярной электроники (эта работа велась совместно с Н.Н. Зобовой, в качестве молекулы «хозяина» мы пытались использовать краун-эфиры). Этому вопросу в те годы была посвящена серия статей в научно-популярных изданиях. Но тогда ничего не получилось. Это удалось сделать спустя много лет синтетикам из отдела А.И. Коновалова^o в ИОФХ им. А.Е. Арбузова с нашим участием.

Эта тема доминирует и в работах В.В. Клочкова [106 – 111] – вначале как продолжение ранее начатых работ, но сегодня совершенно в другом аспекте. Имеется в виду использование ламеллярной жидкокристаллической среды в совокупности с методом, основанным на использовании так называемых остаточных констант спин-спинового взаимодействия для установления структуры наноразмерных протеинов (альтернатива классическому методу ЯМР спектроскопии белков – протеинов). По этой тематике защитил диссертацию его сын аспирант А.В. Клочков (2008 г., научный руководитель проф. В.Д. Скирда, научный консультант проф. А.В. Аганов), и она как бы послужила мостиком для более тесного сотрудничества двух групп. Дело в том, что эти исследования пересекаются с изучением липидных бислоев группой проф. В.Д. Скирды методами ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Эти два направления исследований легли в основу совместной работы по

теме: «ЯМР исследование структуры малых молекул, введенных в лиотропную среду, механизмов диффузии малых амфифильных молекул (лекарств) в средах, содержащих водную и лиотропную фазу (биологические мембраны)», 2006 – 2008 гг., рук. В.Д. Скирда, в рамках Федеральной Целевой Программы «Развитие научного потенциала высшей школы».

Эти исследования были продолжены в другом совместном проекте «Пространственное строение Ab-пептидов и фундаментальные свойства липидных мембран в условиях их взаимодействия. Комплексное исследование методами ЯМР» в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2012 годы, рук. А.В. Аганов. Разумеется, исследования ведутся уже на ЯМР спектрометре нового поколения AVANCE – 500 ТМ II фирмы «Брукер» (Германия), снабженном датчиками для записи спектров ЯМР высокого разрешения в твердой фазе на ядрах ЯМР ^1H и ^{13}C . С его приобретением (2006) в Институте физики (физфаке) появилась лаборатория ЯМР высокого разрешения. Ее возглавляет проф. В.В. Ключков, который до недавнего времени курировал и работу группы ЯМР кафедры органической химии (ныне зав. лаб. и зав. каф. чл.-корр. РАН И.С. Антипин) на химическом факультете (Химическом Институте им. А.М. Бутлерова). Также создана новая лаборатория ЯМР на базе спектрометра ЯМР на 400 Мгц с широким «горлом», снабженного приставкой для микротомографии, прежде всего, для реализации диффузионных экспериментов (рук. проф. В.Д. Скирда).

По существу, и работы Р.М. Аминовой ведутся в том же русле. К 1986 году у нее фактически был собран огромный материал по докторской диссертации, включавший квантовохимические расчеты констант экранирования (химических сдвигов) и констант спин-спинового взаимодействия. Она никак не решалась представить ее к защите. Правда и обстоятельства тому не способствовали. Перестройка и новые веяния по поводу отмены защиты докторских диссертаций действовали расхолаживающе на многих ныне здравствующих профессоров. Подействовал весьма убедительный аргумент, который я тогда им приводил: «Кто же из числа тех, кто принимает решения, позволит вам так легко, без особых хлопот, встать вровень с собой?». После совместной ревизии материала за основу были приняты теория и расчеты химических сдвигов, и вскоре диссертация была защищена (1990)*.

* Поскольку лаборатория ИСОС лишилась своего статуса и начала распадаться, возник вопрос ее трудоустройства. Наиболее подходящим местом в полном соответствии с профилем научной работы была кафедра химфизики, созданная в 1989 г. на базе физфака и КФТИ КазНЦ РАН. Зав. каф. Кев Минуллинович Салихов[∞], проф., член-корр. РАН (ныне акад.) взял ее на кафедру доцентом. В течение многих лет, будучи в должности с.н.с. лаборатории ИСОС, Р.М. Аминова читала лекции студентам

И следом мы подготовили рукопись и издали первую часть недописанной монографии своего учителя Ю.Ю. Самитова, посвященную константам спин-спинового взаимодействия [30]. Фактически, этой публикацией был подведен итог многолетней работы по расчетам структуры и магнитно-резонансных параметров в приближении изолированной молекулы. Их продолжением были расчеты для молекул в растворах, молекулярных ассоциатах, молекулярных кристаллах и т.п. [48б – 51]. Работа [50], по существу, завершает тематику комплексных (экспериментальных и теоретических) ЯМР структурно-динамических исследований, начатых в 1960-х годах и упомянутых в начале (с ЯМР в твердом теле все и начиналось). По их поводу после моего доклада на семинаре в лаборатории ЯМР и томографии в Далласском университете в 1994 году А. Боснер-Бай (A. Bothner-By) – эта фамилия хорошо известна всем специалистам моего поколения – заметил: «Это все очень красиво. Но кто за это платит?». На мой ответ: «Государство!» последовало: «Богатое же оно у вас!»

Другое направление работ, начатое еще Ю.Ю. Самитовым, также требовало продолжения и поддержки. Из сотрудников лаборатории эту тематику (установление корреляций «спектр – структура» в фосфорорганических соединениях) продолжала только Ф.Х. Каратаева (ныне проф. кафедры органической химии КФУ, ведущая занятия и на кафедре общей физики). Исследования велись совместно с химиками кафедры химии полимеров и проблемной лаборатории химии мономеров (профессора В.В. Овчинников, Р.А. Черкасов, Н.Г. Забиров и др.). Логическим завершением ее многолетней работы была докторская диссертация «Стереодинамика и таутомерия органических производных четырехкоординированного фосфора» (2000). Ее основу составили исследования с использованием ДЯМР на ^1H , ^{31}P и ^{13}C , ссылки на которые можно найти в обзорной работе [153].

Естественно, в наших совместных исследованиях принимало участие много химиков-синтетиков от студентов – курсовиков и дипломников – до академиков. Неизбежно возникали вопросы разделения результатов совместной работы при оформлении квалификационных работ. Хотя и существовало достаточно много хорошо развитых физических методов исследования строения молекул, которыми свободно владели наши коллеги, ЯМР спектроскопия высокого разрешения уже с первых шагов внедрения в структурную химию уверенно приобретала право на «последнее слово». Сегодня установление структуры молекулы методом ЯМР – обязательный элемент в любой работе химика-синтетика, поскольку спектр ЯМР – это своеобразный «паспорт» химического

химфака по квантовой механике. В настоящее время она профессор кафедры и создала при ней свою группу квантовой химии.

соединения. И, большей частью, это задача непростая, поскольку усложняются и методики экспериментов, и сами объекты исследования. «Правила игры» установились не без участия Б.А. Арбузова, который всегда покровительствовал физикам. Структурные данные передавали «безвозмездно» партнеру химику-синтетику. Способы доказательства структуры и, естественно, разработка техники измерений, теоретических и экспериментальных подходов и методик, решение тех или иных физикохимических задач – все это принадлежало ЯМР спектроскопистам, до недавнего времени из числа физиков. Тем не менее такие вопросы, как личный вклад соискателя, выводы и т.п., тщательно прорабатывались и согласовывались во избежание внутренних конфликтов и проблем с прохождением диссертаций в ВАКе, а потому их и не было. К тому же, защита диссертаций, большей частью, проходила на разных специализированных Советах.

Имела продолжение и производственная тематика. Наиболее важные научные и производственные результаты были достигнуты в работах по исследованию нитратов целлюлозы – порохов (степень нитрования, последовательность звеньев полимерной цепи с разной степенью замещения и т.д.). Эти исследования проводились совместно с сотрудниками кафедры физической химии КГУ проф. Ю.М. Каргиным (заведующий кафедрой), проф. Е.В. Никитиным^о и др. по заказу НИИ ХП (директор Г.Н. Марченко) [154]. Эти результаты вошли в несколько докторских диссертаций, в том числе В.В. Клочкова. Просматривались хорошие перспективы практических приложений. Был решен вопрос о покупке спектрометра для записи спектров ЯМР в твердом теле MSL 300, фирмы «Брукер» (Германия) с целью более глубокого развития этих исследований – столь велика была заинтересованность соответствующих ведомств. Но в силу ряда объективных причин эта программа не была реализована. Был выполнен большой цикл работ с профессором В.Л. Антоновским (ИХФ АН СССР (РАН), Москва) и с коллегами ПО «Органический синтез» по ЯМР исследованию структуры пероксидов и других продуктов производства [155].

Чтобы не нарушать целостность книги, в нее не включены многочисленные публикации результатов исследований методом ЭПР, с которого и начиналась моя научная деятельность в студенческие годы. Первые публикации датированы 1990 годом и начаты они были с А.Л. Конькиным, приглашенным мною из КФТИ КазНЦ РАН для освоения ЯМР спектроскопии твердого тела. Но необходимость в этом отпала, и он организовал на кафедре общей физики группу ЭПР спектроскопии, и, фактически, открылось новое направление работ нашей группы совместно с химиками университета (проф. А.В. Захаров, доцент В.Г. Штырлин и др.), которое развивается и по настоящее время. Этапной работой была блестящая кандидатская диссертация нашего совместного на редкость

самостоятельного аспиранта Р.Р. Гарипова «ЭПР и структура комплексов меди(II) с N,O,P,S-содержащими лигандами» (2005). Сейчас он работает за рубежом. Долгое время эксперименты проводились в Германии, где уже в течение ряда лет работает А.Л. Конькин. В последнее время эксперименты проводятся и в Казани, в университете на одном из лучших в мире импульсных ЭПР спектрометров ELEXYS-680 (фирмы «Брукер», Германия). Здесь приведены ссылки только на основные работы последнего времени [156]. Велись ЭПР исследования и в области биомедицины – нашего нового направления, совместно с профессорами Н.И. Силкиным[∞], Ю.А. Чельшевым (зав. кафедрой гистологии КГМУ и по совместительству профессор кафедры общей физики) и др. [157].

На 1990 – 1995 годы приходится первая волна реформы школьного образования, приведшая к резкому падению уровня подготовки школьников по физике. Нужно было сделать и практические шаги по сближению знаний школьников и требований вуза. Так появилась книга – уникальный задачник, подготовленный с моими коллегами проф. Д.А. Таюрским, доц. А.И. Скворцовым и учеником проф. Р.К. Сафиуллиным «Физика вокруг нас» [158]. В книгу вошли качественные задачи со времени появления первых в дореволюционной России задачников по физике. Ответы на задачи были приведены в соответствие с современными представлениями физики. И, разумеется, были включены новые, разработанные нами. На подготовку первого издания ушло 3 года. В последующем было несколько изданий, в том числе на английском и татарском языках. И, конечно, статья с анализом общего положения в системе образования в России [159]. Не осталась без внимания и столь модная сегодня тематика инновации [160]. Отдельного упоминания требует большая работа по открытию новых в стране направлений подготовки специалистов. Это, прежде всего, в области медицинской физики, где огромную помощь и моральную поддержку оказал мой друг и ангел-хранитель проф. И.А. Латфуллин, до недавнего времени заведовавший кафедрой 2-й госпитальной терапии Казанского медицинского института (ныне университета). Его обширные знания в области клинической медицины и опыт работы в должности проректора института по учебной работе были как нельзя кстати. Ныне он проф. Казанского университета и активно помогает в разработке программ подготовки специалистов в рамках государственных образовательных стандартов третьего поколения. Разумеется, в этой работе принимали активное участие уже упоминавшиеся профессора Н.И. Силкин, Ю.А. Чельшев. Координация подготовки специалистов и научных исследований осуществляется образовательно-научным центром «Медицинская физика» (соруководители А.В. Аганов, В.Д. Скирда). И, конечно, в области информационной безопасности вместе с проф. О.Н. Шерстюковым, который и возглавляет всю работу сегодня, будучи

зав. кафедрой радиофизики и руководителем отделения радиофизики и информационных систем Института физики. Сегодня эти направления подготовки специалистов в числе важнейших. А тогда, 15 лет назад, сомневающихся, да и просто противников было предостаточно.

Все о чем шла речь – это только часть жизни, связанная с научной работой. Административной должности сопутствует многое другое, и не только то, что отпугивает от нее многих. Это и встречи с выдающимися личностями. Одни были эпизодическими, но оставили яркие воспоминания. Другие встречи привели к долговременному сотрудничеству, некоторые из них продолжаются активно до сих пор. Это известные ученые, государственные деятели, руководители высокого ранга. Информация о них (разумеется, не обо всех) содержится в биографическом справочнике, приведенном в конце книги, а фотографии из личного архива читатель найдет на страницах книги.



Фото 16.

1994 г., август. Казань. Конгресс АМПЕРЕ. Слева направо: проф. А.В. Кессених[∞] (Москва), А.В. Аганов, Н.М. Сергеев (Москва), Лауреат Нобелевской премии Р. Эрнст (Цюрих, Швейцария)



Фото 17.

1990 год, апрель. Казань. Открытие 1 Всероссийского семинара, посвященного памяти проф. Ю.Ю. Самитова[∞] (ныне Всероссийской конференции) «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» с участием зарубежных ученых. В президиуме: проф. А.В. Аганов, проф. Ю.А. Устынюк[∞], вдова Ю.Ю. Самитова С.В. Ялымова, проф. Н.М. Сергеев, А.В. Ильясов[∞], А.В. Кессених[∞]



Фото 18.

1994 г. Казань. На даче (771 км близ поселка Васильево). Барбара Айххофф, А.В. Аганов, Р. Эрнст



Фото 19.

1994 г., апрель. Даллас (США). Проф. А.В. Аганов в Центре магнитного резонанса ун-та, (The Mary Nell & Ralph B. Rogers Magnetic Resonance Center 5801)



Фото 20.

1996 г., апрель. Казань, КГУ. На Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-96). Слева направо: проф. КГУ А.В. Аганов, В.Д. Скирда[∞], проф., зав. лаб. ИФХ РАН, А.М. Волощук (Москва), одноклассник и друг, зав. каф. общей физики МарГТУ Ю.Б. Грунин – неизменный организатор конференций на оз. Яльчик близ г. Йошкар-Олы



Фото 21.

1998 г., май. Казань. КГУ. В музее Е.К. Завойского. Слева направо: смотритель музея И.И. Силкин, проф. М.В. Еремин, лауреат Нобелевской премии Алекс Мюллер[∞], декан физфака проф. А.В. Аганов, зав. каф. квант. электроники и радиоспектроскопии проф. М.С. Тагиров



Фото 22.

1999 г. Проф. А.В. Аганов и акад. РАН К.А. Валиев[∞] на очередном ежегодном заседании, посвященном вручению межд. премии им. Е.К. Завойского в области ЭПР



Фото 23.

2000 г., апрель. Казань. С патриархом отечественной спектроскопии ЯМР высокого разрешения проф. П.М. Бородиным[∞] в лаб. ИСОС химфака КГУ во время III Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях»



Фото 24.

2000 г. Юбилейный вечер выпускников физфака, посвященный 40-летию физфака. Мэр г. Казани К.Ш. Исаков[∞] вручает подарок факультету – картину из кожаных лоскутков – декану А.В. Аганову



Фото 25.

2000 г., декабрь. На концерте – юбилейной встрече выпускников физфака: проректор А.И. Хайбулов, ректор Ю.Г. Коноплев[∞], гендиректор ОАО «КамАЗ» С.А. Когогин[∞], проректор Н.К. Замов. Все, кроме С.А. Когогина, выпускники мехмата, образованного при разделении физмата в 1960 г.



Фото 26.

2000 г., апрель. Казань. III Всероссийская конференция «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях». Первый ряд (сидят, слева направо): Р.М. Аминова, К.М. Салихов, Р.З. Сагдеев, П.М. Бородин, А.И. Коновалов, Н.М. Сергеев, А.В. Аганов, А.В. Ильясов, А.В. Подоплелов. Второй ряд: Н.Ф. Галиуллина, В.П. Тарасов, А.М. Бондарь, Л.П. Олехнович, Н.Д. Сергеева, А.С. Хачатуров, В.М. Носова, Н.Е. Борисова, Г.А. Калабин, А.З. Гуревич. **Стоят:** А.З. Назырова, Р.А. Шайхутдинов, Г.К. Закирова (Верман), Б.И. Хайрутдинов, Р.М. Вафина, Ф.Х. Каратаева Р.Х. Садыков, В.В. Клочков, Э.В. Фельдман, В.И. Польшаков, Т.А. Зябликова, В.К. Воронов, В.П. Анаников,, А.В. Кессених, ???, В.О. Панов, Н.А. Ильясов, М.Ю. Корнилов, Б. Уграк, С.М. Зубков, М.Е. Эляшберг, В.В. Качала, П.М. Толстой, В.Ф. Тоукач, Е.В. Борисов, А.В. Афонин, Д.Б. Шатковскене, С.И. Селиванов, Г.Е. Сальников



Фото 27.

2001 г., апрель. Кандидаты на пост ректора КГУ после очередной встречи с коллективом ун-та накануне выборов (первый тур). Сидят: декан фак-та психологии, проф. Л.М. Попов, ректор КГУ Ю.Г. Коноплев[∞], проректор КГУ Н.К. Замов. Стоят: декан мехмата проф. С.Р. Насыров, декан физфака проф. А.В. Аганов, декан химфака проф. В.И. Галкин, зав. каф. оптики и спектроскопии проф. М.Х. Салахов[∞], зав. каф. философии М.Д. Щелкунов



Фото 28.

2003г., сентябрь. Азов. Межд. семинар по магнитному резонансу. Проф. А.В. Аганов и Л.П. Олехнович[∞]



Фото 29.

2004 г, май, фирма «Брукер», Карлсруэ (Германия). На производстве дифрактометров. Слева направо А.В. Аганов, В.Д. Скирда, д-р производства доктор Герхард Рот (Gerhard Roth, Managing Director)



Фото 30.

2004 г., май. Германия. В гостях у четы Айххофф. Уве Айххофф, А.В. Аганов, Барбара Айххофф



Фото 31.

2004 г. ноябрь. Слева направо: однокурсники проф. А.В. Аганов, зав. каф. астрономии КГУ Н.А. Сахибуллин, акад. РАН А.М. Фридман[∞] в ауд.110 физкорпуса после лекции А.М. Фридмана на научной сессии в дни празднования 200-летия ун-та



Фото 32.

2004 г., ноябрь. На банкете по случаю празднования 200-летия ун-та. Слева направо: Н.В. Романова, супруга проф. Д.А. Таюрского, Л.З. Шайдуллин, выпускник физфака – основатель и гендиректор первой на территории РТ сотовой компании «Татинком» (ныне «НСС»), Р.З. Сагдеев, Т.А. Аганова (моя супруга), Н.В. Самсонова (супруга младшего сына Артура), А.В. Аганов, Х. Сузуки – почетный доктор КГУ (Каназава, Япония), проф. А.Л. Бикмуллин



Фото 33.

2005 г., декабрь. г. Казань. В мэрии после официального приема группы граждан, «...деятельность которых укрепляет авторитет города на всероссийском и международном уровнях» в год празднования 1000-летия города. А.В. Аганов и мэр г. Казани И.Р. Метшин



Фото 34.

2006 г., октябрь. Вручение Молодежной премии им. Е.К. Завойского. Слева направо: н.с. КФТИ В.Г. Никифоров, д-р КФТИ КазНЦ РАН К.М. Салихов[∞] и декан физфака КГУ А.В. Аганов



Фото 35.

2005 г., июнь. Первый выпуск специализации «Медицинская физика». Слева направо, верхний ряд: доц. Н.И. Силкин[∞], доц. А.В. Филиппов, проф. Н.В. Котов, А.В. Аганов, В.Д. Скирда[∞], выпускники А.И. Чушников и Д.Г. Жуков. Нижний ряд: секр. специализации Н.Ф. Галиуллина, выпускница Е.В. Ширшова, доц. О.А. Коновалова, выпускники А.Р. Мутина, А.Р. Хусаинов, А.А. Баталова, Е.В. Сеньковская



Фото 36.

2006 г. Д-р Ин-та Современного Материаловедения (ISMANS) Алан Ле Миоте[∞] (Франция), ректор КГУ М.Х. Салахов[∞], предс. торгово-промышленной палаты земли Луары месье Варан (Bernar Warain), декан физфака А.В. Аганов после подписания договора о совместной деятельности



Фото 37.

2007 г., июнь. г. Пермь. Конференция Научно-Образовательных Центров (НОЦ), созданных в рамках Российско-Американской программы «Фундаментальные Исследования и Высшее образование – Basic Researches and High Education». Делегация КГУ. Слева направо: рук. отдела трансферта технологий НОЦ, доц. каф. общей физики Ю.А. Захаров, ст. физфака А.В. Козлов, ст-ка Химического ин-та им. А.М. Бутлерова Е.А. Юшкова, декан физфака А.В. Аганов, ст-ка физфака и юрфака Ю.В. Малинина (ныне юрисконсульт и помощник д-ра ИФ КФУ по правовым вопросам), д-р Химического ин-та проф. В.И. Галкин



Фото 38.

2007 г., сентябрь. «Неделя Е.К. Завойского». Перед панно – коллажем, подготовленным Н.И. Силкиным[∞] к юбилею Е.К. Завойского, в холле физкорпуса. Слева направо: проф. Б.И. Кочелаев[∞], Н.Е. Завойская, проф. А.В. Аганов, проф. зав. каф. теор. физики КГУ Ю.Н. Прошин, проф. И.И. Жеру (Молдавия)



Фото 39.

2007 г., сентябрь. «Неделя Е.К. Завойского». Посадка деревьев на территории КГУ. На переднем плане слева направо: проф. М.С. Тагиров, проф. Герд Котэ (университет г. Фрайбург, Германия), Gerd Kothe), Барбара и Уве Айххофф[∞], проф. А.В. Аганов



Фото 40.

2007 г., сентябрь. Открытие «Недели Е.К.Завойского» – Междун. конф. в рамках научных мероприятий, посвященных 100-летию Е.К. Завойского. В президиуме слева направо: В. Любиц (Польша), чл.- корр. РАН К.М. Салихов[∞], Вице-президент АНТ А.Л. Абдуллин, Вице-премьер правительства РТ Р.Ф. Муратов, ректор КГУ М.Х. Салахов[∞], мэр г. Казани И.Р. Метшин, акад. РАН К.А. Валиев[∞], декан физфака КГУ проф. А.В. Аганов, проф. Г.Х. Гризингер (Германия), проф. КГУ М.С. Тагиров



Фото 41.

2007 г., октябрь. По окончании церемонии вручения звания Почетного доктора Казанского ун-та Алану Ле Миоте, д-ру Ин-та Современного Материаловедения, ISMANS, Ле-Ман, Франция. Слева направо: А. Миоте, его супруга Мишель, ректор КГУ М.Х. Салахов, декан физфака А.В. Аганов



Фото 42.

2007 г. Казань. Акад. РАН Р.З. Сагдеев^о на физфаке после публичной лекции в качестве почетного доктора КГУ. Справа проф. А.В. Аганов



Фото 43.

2009 г. декабрь. Лауреаты Госпремии РТ за достижения в области науки и техники по окончании церемонии вручения премии. Слева направо: А.Ю. Садыкова (дочь Ю.Ю. Самитова), к.ф.-м.н., с.н.с. А.И. Хаяров; к.ф.-м.н., с.н.с. А.А. Нафикова, Президент РТ М.Ш. Шаймиев; д.х.н., г.н.с. Ш.К. Латыпов, проф. А.В. Аганов, проф. В.В. Ключков, проф. Р.М. Аминова.



Фото 44.

2009 г., апрель. Вручение диплома почетного доктора КГУ Х. Сузуки, завлаб. физики низких температур ун-та Каназава, Япония. Справа ректор КГУ проф. М.Х. Салахов^o, проф. Д.А. Таюрский, куратор программы науч. сотрудничества ун-та с научно-образовательными центрами Японии



Фото 45.

2010 год. Юбилейный вечер выпускников, посвященный 50-летию физического факультета и одновременно образованию Ин-та физики. Открытие. Слева направо: ректор КФУ И.Р. Гафуров, президент КФУ М.Х. Салахов, декан факультета (д-р ИФ) А.В. Аганов



Фото 46.

2011 г., март. В лаб. ЯМР хим. и биосистем ИФ КФУ, слева направо: ректор КФУ И.Р. Гафуров^о, д-р ИФ КФУ А.В. Аганов, Президент РТ Р.Н. Минниханов



Фото 47.

2013 г., март. Группа ЯМР-спектроскопии Ин-та физики КФУ. Слева направо: 1 ряд – Ф.Х. Каратаева, А.В. Аганов, Р.М. Аминова; 2 ряд - К.С. Усачев, А.Р. Юльметов, Р.М. Вафина, В.В. Клочков, С.В. Ефимов, О.В. Аганова, Н.Ф. Галиуллина, Л.Ф. Галиуллина, И.З. Рахматуллин, Д.С. Блохин



Фото 48.

2004 г. Группа ЯМР-спектроскопии ИОФХ КазНЦ РАН. Слева направо: В.В. Сякаев, С.В. Харламов, М.В. Сундукова, Ф.М. Полянцев, А.А. Баландина, А.В. Козлов, Ш.К. Латыпов



Фото 49.

2011 г., апрель. Казань. Доклад А.В. Аганова «ЯМР в структурно-динамических исследованиях в Казани» на V Юбилейной конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях»



Фото 50.

2012 г. Акад. РАН, д-р НИИ физ. орг. химии ЮФУ, зав. каф. природных соединений химфака ЮФУ В.И. Минкин[∞]



Фото 51.

2011 г., май. Новосибирск. Академгородок. Подписание договора о сотрудничестве между Международным Томографическим центром СО РАН и Ин-том физики КФУ. Слева акад. РАН Р.З. Сагдеев



Фото 52.

2011 г., июнь. Ин-т физики КФУ. Вручение дипломов об окончании ун-та. Слева направо: Ректор И.Р. Гафуров[∞], Министр образования и науки А.А. Фурсенко (ныне помощник Президента РФ В.В. Путина). Диплом вручается выпускнице ОНЦ Медицинская физика О.А. Королевой



Фото 53.

2011, декабрь. После церемонии награждения победителей конкурса «Студент года». Директор ИФ КФУ А.В. Аганов, ректор КФУ И.Р. Гафуров, ст-ка 5-го курса ИФ О.В. Аганова (внучка)



Фото 54.

2012 г., февраль. На заседании актива ун-та в ходе визита Президента РТ, предс. попечительского совета КФУ Р.Н. Минниханова (в центре). Справа ректор И.Р. Гафуров[∞]

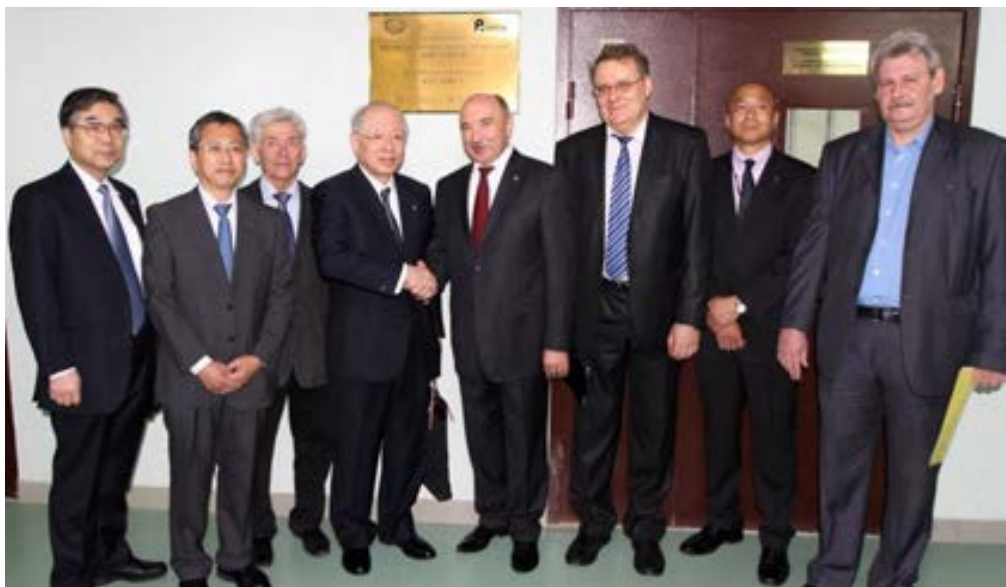


Фото 55.

2012 г., май. Казань. Ин-т физики КФУ. Открытие совместной лаб. КФУ – Рикен (RIKEN, Япония). Слева направо: д-р Advanced Science Institute, проф. К. Тамао, г.н.с., завлаб. физики низких т-р проф. К. Коно, д-р ИФ КФУ проф. А.В. Аганов, президент РИКЕН, Лауреат Нобелевский премии по химии, почетный доктор КФУ проф. Р. Нойори; ректор КФУ, проф. И.Р. Гафуров, зам. д-ра ИФ КФУ, проф. Д.А. Таюрский, д-р департамента внешних связей РИКЕН, г.н.с. проф. М. Хара, зам. д-ра ИФ КФУ С.И. Никитин



Фото 56.

2012 г., май. Москва. Перед прогулкой по Москве реке после открытия нового офиса фирмы «Брукер». Справа зам д-ра ИФ КФУ С.И. Никитин

ГЛАВА 2

ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ*

* Представленная с некоторыми сокращениями версия цикла работ «ЯМР высокого разрешения в структурно-динамических исследованиях молекулярных систем», удостоенного Госпремии РТ в области науки и техники за 2009 год, коллектива авторов: А.В. Аганов (руководитель работ), Р.М. Аминова, В.В. Клочков, Ш.К. Латыпов, А.А. Нафикова, Ю.Ю. Самитов, А.И. Хаяров. Видоизмененное название более точно отражает суть современного ЯМР эксперимента.

1. Введение

ЯМР высокого разрешения является сегодня наиболее мощным, универсальным и эффективным методом физико-химических исследований в различных областях науки, прежде всего, в химии, структурной биологии, биохимии, биомедицине, включая клиническую практику.

Уже после первых публикаций, последовавших вскоре после открытия ЯМР в 1946 г., в которых сообщалось о наблюдении химических сдвигов (ХС) на различных ядрах и спин-спиновых мультиплетов, обусловленных косвенным спин-спиновым взаимодействием магнитных ядер (КССВ), стала очевидной взаимосвязь между пространственной структурой и этими основными параметрами спектров ЯМР. Это и предопределило основное назначение спектроскопии ЯМР высокого разрешения – как метода установления строения и состава вещества.

Несомненно, что внедрение ЯМР наряду с другими физическими методами в практику физико-химических исследований имело первостепенное значение. Для решения этой задачи в соответствии с приказом МВО СССР на химическом факультете КГУ с 10 марта 1957 г. была организована Проблемная научно-исследовательская лаборатория по изучению структуры органических соединений (ИСОС) под руководством академика Б.А. Арбузова, в которой группа спектроскопии ЯМР стала ведущей.

Довольно длительное время в спектроскопии ЯМР применялось непрерывное радиочастотное возбуждение. Внедрение импульсных методов на рубеже 1960 – 1970 гг. (импульсная спектроскопия ЯМР с Фурье преобразованием) расширило возможности ЯМР, прежде всего, в плане существенного увеличения чувствительности на несколько порядков. Следствием этого стала реальной возможностью регистрации спектров ЯМР ядер ^{13}C , ^{17}O , ^{15}N и т.д., т.е. изотопов ядер с низким естественным содержанием. Важным преимуществом импульсной ЯМР Фурье спектроскопии явилась также возможность реализации методов множественного резонанса, весьма эффективных для целей структурного анализа. Разработка и внедрение в практику исследований двумерной спектроскопии ЯМР (2D NMR) на рубеже 1970 – 1980 гг. и последовавших за этим многочисленных разновидностей метода в сочетании с методами квантовой химии сделали фактически безграничными возможности современной спектроскопии ЯМР в установлении строения и состава вещества.

В природе нет двух разных по строению молекул (веществ), у которых совпадали бы спектры ЯМР. Исключительно высокая индивидуальность спектров ЯМР дает абсолютное (100 %) соответствие «спектр – структура». Это обстоятельство определяет уникальность и незаменимость ЯМР спектроскопии как аналитического метода в химии и структурной биологии. Следует отметить, что ЯМР может быть использован и как метод элементного и изотопного анализов.

Другой, исключительно важной областью приложения ЯМР являются динамические и кинетические исследования. Это исследования не проявляющихся макроскопически многочисленных обратимых внутри- и межмолекулярных перегруппировок (процессов химического обмена). Константы скорости их обычно находятся в интервалах $10^{-1} \div 10^4 \text{ с}^{-1}$ (т.е. внутри временной шкалы ЯМР). Исследования кинетики химических реакций в «пробирке» ведутся с момента зарождения спектроскопии ЯМР.

1.1. ЯМР высокого разрешения. Магнитно-резонансные параметры

Условия наблюдения спектра ЯМР высокого разрешения и его параметры (характеристики) задаются спин-гамильтонианом \hat{H} . Для совокупности ядер в образце, помещенном в однородное магнитное поле $\mathbf{H}_0 (\mathbf{B}_0)$, на которое наложено переменное электромагнитное поле $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$ ($\mathbf{B}_1 \ll \mathbf{B}_0$) с частотой ν_1 , спин-гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_i (\nu_i - \nu) \hat{I}_{zi} + \sum_{i < j} J_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j + \sum_i \nu_1 \hat{I}_{xi}, \quad (1.1)$$

где \hat{I}_i , \hat{I}_{zi} , \hat{I}_{xi} – спиновый оператор и его декартовы компоненты для ядра i , $\nu_1 = \gamma B_1 / 2\pi$, ν_i – резонансная частота ядра i .

Здесь в явном виде присутствуют два магнитно-резонансных параметра: химический сдвиг $(\nu_j - \nu)$, определяющий относительное расположение резонансных линий в спектре, и константа непрямого (по связям) спин-спинового взаимодействия (КССВ). Они зависят, прежде всего, от природы наблюдаемого ядра и его ближайшего окружения и весьма чувствительны к малейшим изменениям химического и пространственного строения молекулы. Химический сдвиг зависит от частоты радиочастотного воздействия, поэтому

используется относительная величина $\delta = \frac{\nu_i - \nu_{\text{эт}}}{\nu_{\text{эт}}} (10^{-6})$,

определяемая по шкале, где $\delta_{\text{эт}}=0$ соответствует резонансной частоте ядер $\nu_{\text{эт}}$ – общепринятого эталонного вещества, например, тетраметилсилана (ТМС) в спектроскопии ^1H и ^{13}C . Именно эту величину сокращенно обозначают ХС. Различия в резонансных частотах обусловлены магнитным экранированием ядра, т.е. существованием магнитного поля $H_0^{\text{лок}}$ в месте расположения ядра, и тогда $(\nu_0 - \nu_{\text{лок}}) = \gamma H_0 (1 - \sigma)$, где σ – константа экранирования ядра, не зависящая от выбора шкалы и рассчитываемая соответствующими квантово-химическими методами.

Третий член гамильтониана (1.1) определяет условия наблюдения спектра ЯМР высокого разрешения, которые предполагают стационарный режим, при котором поддерживается равновесное состояние в самой спиновой системе за счет T_2 -процессов (T_2 – время поперечной релаксации x , y – компонентов ядерного спина, определяющих ширину резонансной линии) и равновесие спиновой системы с окружением за счет T_1 -процессов (T_1 – время продольной релаксации, время восстановления равновесного значения I_z , т.е. разности населенностей уровней энергии, что непосредственно влияет на интегральную интенсивность сигнала ЯМР).

Параметры T_1 , T_2 играют ключевую роль в современных методах ЯМР структурного анализа, которые основаны на манипулировании ядерными спинами, приводящем к изменению условий переходов между энергетическими уровнями спин-гамильтониана (множественные резонансы, многомерная спектроскопия и т.д.).

2. Создание и развитие в СССР экспериментальной базы ЯМР спектроскопии начального периода 1950 – 1960 гг.

Этому вопросу была посвящена серия статей, ссылки на которые можно найти в [9, 10]. Два крупнейших открытия в физике XX века – открытие ЭПР и ЯМР – разделяют всего лишь около полутора лет, и готовность физиков СССР к освоению метода ЯМР не вызывает сомнений. К.В. Владимирский сообщал о наблюдении сигналов ЯМР уже в 1947 г. Однако, в силу объективных обстоятельств, несмотря на огромные усилия, первые положительные результаты в области создания отечественной техники ЯМР были получены только в 1955 – 1960 гг., т.е. спустя 10 – 12 лет после открытия ЯМР. Дело в том, что, как хорошо известно, требования, предъявляемые к основным узлам спектрометра ЯМР высокого

разрешения, на 2 – 3 порядка выше, чем в спектроскопии ЭПР, а по ряду критериев выше, чем для методов ЯМР релаксации и ЯМР широких линий (ЯМР низкого разрешения).

Анализ технических решений, использованных при создании отечественных спектрометров того периода, показывает, что все они были оригинальными (авторскими) и не повторяли друг друга. И, естественно, не могли копировать зарубежные образцы, поскольку в доступных публикациях содержалась лишь информация общего характера, а в лабораториях СССР импортных спектрометров еще не было. Из соображений этики необходимо определить приоритетность конструкторских разработок СССР.

Первые спектрометры ЯМР были созданы для наблюдения спектров на ядрах ^{19}F физиками МГУ (группа С.Д. Гвоздовера[°] в 1955 – 1957 гг.) и ЛГУ (группа Ф.И. Скрипова[°] и П.М. Бородин[°]). П.М. Бородину принадлежит первенство в применении спектроскопии ЯМР ^{19}F в химии (^{19}F – идеальное ядро для наблюдения спектров ЯМР).

Первые ЯМР спектрометры на протонах для широких исследований были созданы одновременно в 1961 г. в г. Казани на химическом факультете Казанского университета (Ю.Ю. Самитов и др.) [1] и в Москве, в ИХФ АН СССР (Л.Л. Декабрун, В.Ф. Быстров[°] и др.). С этого времени и берет начало в СССР применение спектроскопии ЯМР ^1H в химии (группа Ю.Ю. Самитова [2, 12]) и в биологии (группа В.Ф. Быстрова, в настоящее время ее возглавляет его ученик А.С. Арсеньев[°]). Отметим, что в эти же годы был создан спектрометр ЯМР на протонах в КФТИ КНЦ АН СССР (КазНЦ РАН) (г. Казань) Ю.Я. Шамониным, но работы в этом направлении не получили дальнейшего развития.

2.1. Спектрометры ЯМР КГУ-1, 2, 3...

Спектрометр ЯМР КГУ-1 был сконструирован на базе постоянного магнита с напряженностью 5720 эрстед* в зазоре 26 мм, что соответствовало резонансной частоте на протонах 24,35 МГц. В датчике ЯМР спектрометра был использован принцип скрещенных катушек, рабочая частота задавалась кварцевым генератором (24,458 МГц) с плавной подстройкой магнитного поля. Сигнал поступал в предусилитель и далее в усилитель, собранный по гетеродинной схеме и т.д. Регистрация сигнала осуществлялась после усилителя низкой

* Резонансной частоте 100 МГц соответствует поле 23,4869 кЭ \equiv 2,34869 Тл.

частоты на осциллографе или через синхронный детектор на самописце барабанного типа. Все узлы были лабораторного изготовления. Система стабилизации резонансных условий отсутствовала. Флуктуации магнитного поля не проявлялись, а температурный дрейф магнитного поля учитывали при записи спектров, время которой было невелико. Достигнуто было относительное разрешение 10^{-7} без вращения образца и $5 \cdot 10^{-8}$ с вращением. Точность определения ХС была порядка $\pm 0,04$ м.д. и КССВ $\sim \pm 1$ Гц.

Безусловно, наиболее важным и сложным элементом спектрометра был постоянный магнит. В то время в СССР опыта изготовления магнитов для высокого разрешения еще не было. Нужно было пройти всю технологическую цепочку: расчет магнитной цепи, конструирование элементов магнита, особенно, полюсных наконечников, проработку технологии их изготовления, сборку, намагничивание, юстировку. Теоретическая часть этих этапов работы была выполнена Ю.Ю. Самитовым на основе литературных данных по магнитам фирмы Трюб-Тойбер (Швейцария). На предприятиях г. Казани были изготовлены несколько комплектов для магнитов, послуживших основой для создания других спектрометров.

Для Казани – известного центра химии фосфора – была очевидна необходимость создания спектрометра ЯМР на ядрах ^{31}P . Эта работа была поручена аспирантке Т.В. Зыковой, которая после защиты диссертации (1966) создала лабораторию ЯМР в КХТИ (г. Казань, ныне КГТУ) на базе спектрометра ЦИА-4М-5535. В начальный период создание спектрометра для прямого наблюдения спектров ЯМР ^{31}P не представлялось возможным. В связи с этим было принято решение модернизировать спектрометр ЯМР КГУ-1 таким образом, чтобы можно было наблюдать как спектры ЯМР ^1H , так и спектры ЯМР ^1H с развязкой от ядер ^{31}P ($^1\text{H} - \{^{31}\text{P}\}$). С этой целью был изготовлен датчик по-прежнему со скрещенными катушками и с размещенной на датчике второй катушкой для обеспечения дополнительного радиочастотного (РЧ) возбуждения на частоте 9,853 МГц. Датчик был термостатирован и позволял проводить эксперименты в диапазоне 193 – 423К. Второе р.ч. поле создавалось изготовленным в лаборатории интерполяционным генератором, создававшим р.ч. поле в диапазоне ± 140 КГц. В звуковой генератор (150 КГц) был встроен микрометрический конденсатор, обеспечивавший плавную регулировку частоты выходного напряжения в пределах 3 КГц, что позволяло охватывать диапазон ХС ядер ^{31}P порядка 300 м.д. Точность отсчета ХС оказалась равной

$\pm 0,1$ м.д. Эта работа была завершена в 1963 г., и уже в 1964 г. появились первые в СССР и, возможно, в мире статьи, посвященные исследованиям с применением ЯМР ^{31}P (см., например, [11]).

Вскоре спектрометр ЯМР КГУ-1 был окончательно доведен до эксплуатационного режима, который выдавал исключительно высокие для того времени параметры (в рабочем режиме относительное разрешение было на уровне $5 \cdot 10^{-8}$). Этот универсальный прибор долгое время (до 1970 г.) обеспечивал основную часть структурных исследований с использованием ЯМР не только в Казани, но и далеко за ее пределами.

Следующей крупной разработкой лаборатории было создание спектрометра ЯМР для прямого наблюдения на ядрах ^{31}P ($\nu_0 = 10,2$ МГц). Этот спектрометр был создан на базе спектрометра для записи спектров ЯМР ^1H , сконструированного и изготовленного в лаборатории ИСОС по заказу ИОФХ им. А.Е. Арбузова и переданного в эксплуатацию в 1964 г. (ЯМР КГУ-2). В 1967 г. он был переконструирован в спектрометр для прямого наблюдения ЯМР ^{31}P (зарегистрирован как ЯМР КГУ-4). В этой работе активное участие принимал сотрудник ИОФХ Э. Гольдфарб. Эти годы можно считать началом внедрения спектроскопии ЯМР высокого разрешения в ИОФХ, где Ю.Ю. Самитовым была создана лаборатория радиоспектроскопии, для которой в 1965 г. был приобретен спектрометр ЯМР РЯ-2303 (для наблюдения протонных спектров), изготовленный в СКБ аналитического приборостроения в г. Ленинграде. А спектрометр ЯМР КГУ-4 до недавнего времени был в эксплуатации и активно использовался для экспресс-анализа реакционных смесей и других рутинных исследований. Хранится как музейный экземпляр.

Дальнейшее развитие аппаратных разработок было связано с созданием специализированного ^1H ЯМР спектрометра высокого разрешения для кинетических и динамических исследований (ЯМР КГУ-3). Эта работа была начата в 1963 г. аспирантом физфака А.В. Агановым (через год к ней подключился Л.И. Виноградов, прикомандированный из педагогического института, где и работает в настоящее время). Работа была начата с нуля: сборка магнита и т.д. Большая ее часть была выполнена А.В. Агановым. В эксплуатацию спектрометр был введен в 1965 г.

Статья с описанием спектрометра была опубликована в [4] и приведена в Главе 1. Отметим только, что термостатированный датчик позволял проводить эксперименты в диапазоне температур 123 – 453К с точностью $\pm 1 - 2\text{K}$. Измерения при столь низких

температурах растворов в те и последующие годы проводились лишь в нескольких лабораториях мира на спектрометрах со специально разработанными датчиками ЯМР (в базовой комплектации датчики спектрометров ЯМР предусматривают запись спектров только до 193К).

В те же годы был создан спектрометр ^1H ЯМР для предприятия в г. Бийске.

2.2. Модификации спектрометров НА-100D «Вариан» (США) и WH-90 «Брукер» (Германия)

Закономерное появление сложных соединений и отсюда новых исследовательских задач сделало очевидным необходимость использования современных многофункциональных спектрометров на высоких резонансных частотах, которые обеспечивали бы необходимые параметры по относительному разрешению и чувствительности. Однако создание прибора нового поколения в лабораторных условиях было весьма сложной задачей, предполагающей конструкторские разработки многочисленных узлов спектрометра, решение комплекса технологических вопросов и т.д. К сожалению, в стране не было и необходимой элементной базы электроники. Поэтому после долгих обсуждений было принято решение о покупке лучшего на то время спектрометра НА-100D (Varian) – последнего в серии моделей с непрерывным РЧ возбуждением, снабженного накопителем сигналов для увеличения чувствительности. Следует заметить, что разработки ЯМР спектрометров высокого разрешения вскоре прекратились не только в СССР, но и в других странах, и на рынке остались только гиганты аналитического приборостроения Bruker (Германия), Varian (США), в настоящее время Agilent, и Jeol (Япония).

Ко времени приобретения спектрометра (1969) инженером А.И. Хаяровым была разработана в макетном варианте система стабилизации резонансных условий, применявшаяся в приборах серии НА-100. Были и другие наработки, поскольку до этого в лаборатории велись работы по созданию нового спектрометра. Поэтому пусконаладочные работы были осуществлены самостоятельно (А.И. Хаяров, А.В. Аганов), и представители фирмы сделали лишь отметку о сдаче прибора в эксплуатацию. К сожалению, спектрометр был предназначен только для рутинных измерений (в современной терминологии) и только для записей спектров ЯМР ^1H . В такой базовой комплектации, без дополнительных опций, они поступали и в

другие лаборатории СССР. Необходимость его усовершенствования в плане расширения технических возможностей была очевидной – многофункциональные ЯМР спектрометры уже находились в распоряжении зарубежных исследователей и их возможности нам были известны.

Естественно, первой модификацией спектрометра НА-100D было создание и доведение до эксплуатационного режима системы гомо- и гетероядерной развязок ${}^1\text{H} - \{{}^{31}\text{P}\}$, что и было осуществлено инженером А.И. Хаяровым (1972). В конечном варианте спектрометр позволял проводить эксперименты (${}^1\text{H} - \{{}^{31}\text{P}^{\text{гог}}\}$), (${}^1\text{H} - \{{}^{31}\text{P}^{\text{сел}}\}$), (${}^1\text{H} - {}^{31}\text{P}^{\text{гог}}\}$), (${}^1\text{H} - \{{}^1\text{H}^{\text{сел}}\} \{{}^{31}\text{P}^{\text{гог}}\}$) и (${}^1\text{H} - \{{}^1\text{H}^{\text{сел}}\} \{{}^{31}\text{P}^{\text{сел}}\}$). Следует отметить, что гетероядерная развязка ${}^1\text{H} - \{{}^{31}\text{P}\}$ была разработана В.В. Негребецким (ВНИХСЗР), учеником А.В. Кессениха[∞], и А.З. Янкелевичем на спектрометре ДА-60-1 «Вариан» несколько раньше (1971), но их спектрометр заметно уступал по функциональным возможностям.

В дальнейшем были разработаны приставки для реализации экспериментов в режиме селективной релаксации (импульсный генератор, программатор и т.д.) и отработана методика этих экспериментов. Эта техника позволяла измерять времена релаксации T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ (время релаксации во вращающейся системе координат), проводить эксперименты по переносу намагниченности по модифицированному нами методу Форзена-Хоффмана, который позволяет определять константы скорости медленного обмена на порядок меньшие, чем стандартные методики и т.д. (Р.Х. Садыков, А.И. Хаяров, А.В. Аганов). Система термостатирования образца спектрометра НА-100D в целом была неудачной (прибор был принят в эксплуатацию без этого блока) и позволяла работать с достаточной точностью только до 193К. Поэтому была разработана новая безынерционная система, позволявшая регулировать температуру образца уже в интервале $123 \div 423\text{K}$ и стабилизировать ее с точностью $\pm 0,2\text{K}$. Предусмотрен был и контроль температуры в месте расположения образца в датчике спектрометра ЯМР (А.И. Хаяров, Л.Б. Желтухин, А.В. Аганов). Спектрометр WH-90 фирмы «Брукер» уже с импульсным возбуждением, установленный в лаборатории в 1979 г.⁽¹³⁾, был подвергнут также модификации: адаптирован для измерения селективных времен релаксации T_1 и T_2 (П.П. Чернов) и для измерений при еще более низких температурах (до 110К) (А.В. Аганов, В.В. Клочков, П.П. Чернов). В последующем он был полностью модернизирован для наблюдения ЯМР ${}^{31}\text{P}$ (А.И. Хаяров) и находился в рабочем режиме до недавнего времени. Следует

отметить, что среди тех, кто в 1960-х приступил к разработкам спектрометров ЯМР и в дальнейшем достиг в этой области значительных успехов (двойные резонансы, прямое наблюдение на ядрах ^{13}C и т.д.), была только группа Э.Т. Липпмаа в Таллинском политехническом институте. Вскоре эта группа перешла в Институт кибернетики АН ЭССР и успешно сотрудничала с фирмой «Брукер» и другими западными производителями в области ЯМР приборостроения.

Какова значимость работ, выполненных в 1960 – 1980 гг.?

– Были созданы условия для полноценных ЯМР исследований в г. Казани и за ее пределами (1960 – 1970 гг.) до поступления в лаборатории СССР промышленных спектрометров.

– Были подготовлены первые кадры специалистов ЯМР в СССР и оказано содействие в формировании первых в стране ЯМР исследовательских групп (гг. Казань, Нижнекамск, Одесса, Краснодар, Днепропетровск, Вильнюс, Волгоград и др.). В том числе путем экспертизы практически всех диссертационных работ раннего и последующего периодов ведущих специалистов СССР в области спектроскопии ЯМР.

– Были созданы условия для проведения уникальных для того времени ЯМР экспериментов, позволивших поддерживать паритетный уровень исследований структуры и динамики молекул. Некоторые из них (эксперименты в газах и при сверхнизких для растворов температурах) остаются таковыми и сейчас.

3. Развитие квантово-химических методов интерпретации магнитно-резонансных параметров сложных молекулярных систем в спектроскопии ЯМР

После получения первых спектров ЯМР новых химических соединений [2, 12] возникла необходимость проведения теоретического анализа экспериментальных значений магнитно-резонансных (МР) параметров – химических сдвигов и констант непрямого спин-спинового взаимодействия с целью извлечения информации о пространственной структуре молекул.

Актуальной задачей на этом этапе стало развитие теоретических методов и подходов для интерпретации наблюдаемых МР параметров спектров ЯМР на основе применения методов квантовой механики и квантовой химии, поскольку в существующей литературе того времени квантово-механические расчеты констант ядерного

магнитного экранирования (ЯМЭ) проводились лишь для молекулы водорода и некоторых других двухатомных молекул.

Следует подчеркнуть, что теоретическая интерпретация МР параметров представляет особые трудности, поскольку параметры спектра ЯМР, будучи чрезвычайно чувствительны к влиянию химического окружения, чувствительны также и к методам расчета волновых функций и магнитно-резонансных параметров молекулы. И химические сдвиги, и магнитная восприимчивость – это слабые эффекты второго порядка, которые по порядку величины (10^{-4} – 10^{-14} эВ) много меньше, чем энергия кулоновских взаимодействий молекулы (несколько эВ). Поэтому требования к расчетным методам и, как следствие, к компьютерной технике, особенно высоки, поскольку возникает необходимость учитывать эффекты возмущения второго порядка по магнитному полю с высокой точностью.

3.1. Состояние теории магнитного экранирования и спин-спинового взаимодействия к началу 60-х годов

Основы теории ядерного магнитного экранирования были заложены в классических работах Рэмси (*Ramsey*) [13а, 13б] (ссылки на работы раннего периода, цитируемые далее, можно найти в именном указателе в монографиях [14а] и в [14б] – хорошо известных и более доступных изданиях, чем оригинальные статьи), в которых выражение для компонент тензора σ было получено на основе теории возмущений во втором порядке, что требовало проведения суммирования по всем возбужденным состояниям молекулы, в том числе по непрерывному спектру.

Явные трудности вычисления константы ядерного магнитного экранирования σ привели к появлению работ, в основном, зарубежных авторов, в которых предлагались упрощенные варианты теории возмущений – метод суммирования по состояниям, приближение средней энергии возбуждения, применение которых давало лишь качественное согласие с экспериментом.

Наряду с теорией возмущений для вычисления магнитных свойств второго порядка были использованы также вариационные методы, которые были применены для расчетов σ в молекуле водорода и ряде двухатомных молекул.

Наиболее приемлемым для практического применения был подход, основанный на расчете вкладов в экранирование от удаленных магнитно-анизотропных групп, предложенный Мак-Коннелом (McConnel, 1957), и учете влияния электрических полей,

создаваемых полярными группами молекулы, по формуле Бакингема (Buckingham, 1960)

$$\Delta\sigma^E = kE_z - 10^{-18} E^2, \quad (3.1)$$

где E_z – проекция вектора напряженности электрического поля E на направление связи, а величина k имеет порядок, равный ~ 2 .

Оказалось, что и другой параметр – константа непрямого спин-спинового взаимодействия между ядерными спинами КССВ – весьма чувствителен к взаимной пространственной ориентации различных функциональных групп в молекуле и может быть использован для стереохимических исследований.

Первая теория спин-спиновых взаимодействий в молекуле была развита Рэмси в рамках теории возмущений во втором порядке, которая применена для расчета КССВ в молекулах H_2 и HD . Детальный расчет КССВ методом молекулярных орбиталей впервые произвел Мак-Коннел (McConnel, 1956).

В работах Карплуса (Karplus, 1959) была развита теория КССВ в рамках метода валентных связей и для замещенных этанов установлено, что величина вицинальной КССВ ${}^3J_{HCH}$ зависит от двугранного угла между плоскостями, в которых лежат атомы водорода (рис. 3.1).

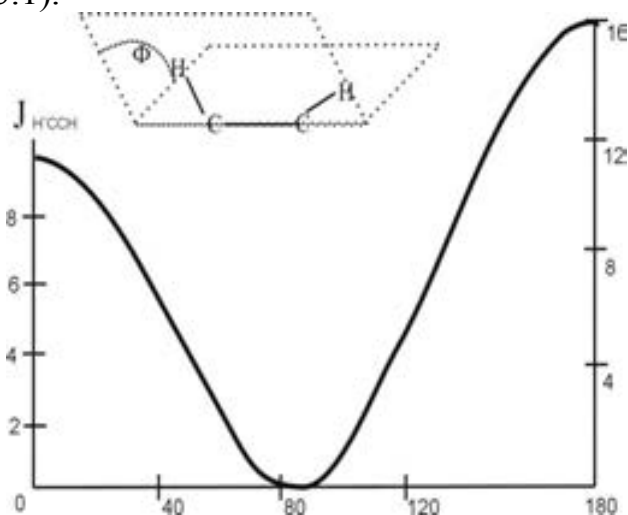


Рис. 3.1. Кривая Карплуса

Позже был развит метод суммирования по состояниям в рамках метода МО ЛКАО (Молекулярных Орбиталей – Линейной Комбинации Атомных Орбиталей) для расчета контактных, орбитальных и дипольных вкладов в КССВ. Было получено выражение для контактного вклада в КССВ:

$$J_{NN''} = \frac{64}{9} \beta^2 h \gamma_N \gamma_{N''} \langle \Psi_{sN} | \delta(r_N) | \Psi_{sN} \rangle \langle \Psi_{sN''} | \delta(r_{N''}) | \Psi_{sN''} \rangle \times \\ \times \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} \frac{1}{\epsilon_i - \epsilon_j} c_{isN} c_{isN''} c_{jsN} c_{jsN''} \quad (3.2)$$

3.2. Применение квантово-химических методов вычисления констант ядерного магнитного экранирования и КССВ для интерпретации спектров ЯМР сложных молекул

Впервые методы теоретической интерпретации параметров протонных спектров (ЯМР ^1H) были применены нами для установления пространственной структуры 1,3-сульфита и карбоната [15]. Это была одна из первых стереохимических задач, связанная с определением ориентации группы S=O в молекуле сульфита, которая была успешно решена путем теоретических расчетов влияния анизотропии магнитной восприимчивости и электрических эффектов связи S=O на ХС геминальных протонов молекулы сульфита. Одновременно были изучены протонные спектры и пространственная структура целого ряда 1,3-диоксанов и 1,3-диоксоланов [16]. Были разработаны квантово-химические подходы, не имеющие аналогов в литературе [17], для интерпретации ХС и их взаимосвязи с пространственным строением уникальных для того времени новых соединений – ферроценов, синтезированных в лаборатории академика А.Н. Несмеянова.

При изучении стереоизомерии окисей бициклических терпенов, синтезированных под руководством Б.А. Арбузова, З.Г. Исаевой в НИХИ им. А.М. Бутлерова [18], встала задача оценки анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi$ трехчленных колец: циклопропанового и окисного. Их электронная структура оказалась довольно необычной. Полученные в результате квантово-химических расчетов значения $\Delta\chi$ были применены для анализа протонных спектров и установления строения стереоизомеров ряда бициклических терпенов и их окисей (α и β -окисей Δ^3 -карена, пинена, α - и β -форм каранола-4 и каранола) [19]. Этот опыт оказался полезным и в дальнейшем – помимо сульфитов, 1,3-диоксанов и диоксоланов были изучены такие классы шестичленных гетероциклических соединений, как селениты, 1,3-дитианы и дитиоланы, оксазины и т.п. Полученные значения $\Delta\chi$ успешно использовались при установлении строения многих соединений, содержащих циклопропановые или окисные фрагменты. Эти

результаты вошли в докторскую диссертацию Ю.Ю. Самитова «Спектры ядерного магнитного резонанса и стереоизомерия молекул» (1967).

Позднее были исследованы бицикло[3.1.0]- и [4.1.0]гепт-3-ены, относящиеся к классу природных соединений, для которых также было установлено пространственное строение на основе угловых соотношений КССВ 3J и 4J , а также из анализа влияния $\Delta\chi$ циклопропанового цикла на неэквивалентность геминальных протонов в шестичленном цикле в различных конформациях [20, 21].

3.3. Теоретические расчеты констант спин-спинового взаимодействия. Эмпирические корреляции КССВ – структура

К началу 70-х гг. в литературе был накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по величинам КССВ в различных соединениях, который позволил получить ряд эмпирических корреляционных соотношений, описывающих зависимость экспериментальных КССВ от структурных параметров. Работы, посвященные стереоспецифичности протон-протонных КССВ, были обобщены в обзорах [22а, 22б].

Было установлено, что зависимости вицинальных КССВ $^3J_{HH}$ от величин двугранных углов имели, как правило, вид Карплусовой кривой (см. рис. 3.1) и могли быть выражены в аналитическом виде. Но принципиально важным для структурного анализа оказалось то, что на параметры угловых корреляционных зависимостей могли существенно влиять ориентация и свойства заместителей. Заметная стереоспецифическая зависимость от характера и ориентации заместителей проявилась также и на значениях геминальных, а также дальних КССВ. По этой причине полученные эмпирические корреляционные соотношения для всех КССВ могли быть корректно использованы только для узкого класса родственных по строению соединений.

В связи с этим актуальными стали квантово-химические расчеты КССВ, которые также начали проводиться в лаборатории ИСОС. Первые отечественные публикации по расчетам КССВ вышли одновременно [23, 24].

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о влиянии ориентации делокализованных электронов на геминальные константы $^2J_{HH}$. Р.М. Аминовой была разработана ЭВМ программа для расчета контактного вклада в КССВ с использованием волновых функций, рассчитанных методом РМХ (расширенный метод Хюккеля). Впервые

было изучено влияние неподеленных пар электронов (НЭП) на прямые, геминальные и вицинальные КССВ с целью выявления возможности применения модельных квантово-химических расчетов для анализа спектров ЯМР. Установлено, что, несмотря на то, что межэлектронное взаимодействие в методе РМХ явно не учитывается, результаты правильно передают тенденции в изменении геминальной константы от ориентации НЭП (рис. 3.2).

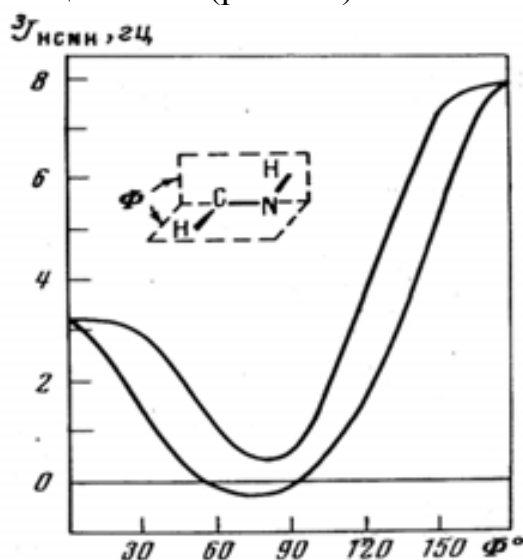


Рис. 3.2. Зависимость вицинальной константы ${}^3J_{\text{НССН}}$ в молекуле CH_3NH_2 от двугранного угла между связями N-H и C-H. Верхняя кривая – для случая, когда НЭП азота перпендикулярна по отношению к связи C-H; нижняя – для случая, когда НЭП азота квазипараллельна относительно связи C-H

При структурных исследованиях фосфорорганических соединений (ФОС) методами ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{31}\text{P}$ большое значение приобретают КССВ магнитных ядер с ядром атома фосфора.

Были проведены расчеты диполь-дипольного, орбитального и контактного вкладов в КССВ с участием ядра фосфора методами РМХ и CNDO/SP. Расчеты показали, что спин-спиновое взаимодействие с участием ядра фосфора (P-C, P-O, P-P, P-Cl) обуславливается, в основном, контактным механизмом Ферми [25 – 27].

Для установления пространственного строения молекул использовались также корреляции «спектр – структура», найденные путем эмпирического обобщения экспериментальных результатов для отдельных классов соединений. Они были включены в двухтомник [28, 29] и в рукописный вариант книги [30], изданной впоследствии под редакцией А.В. Аганова и Р.М. Аминовой.

3.4. Развитие вариационных методов в теории ядерного магнитного экранирования

После первых публикаций по использованию вариационных методов в теории влияния электрического поля на константы экранирования [31, 32] были развиты вариационные методы для расчетов ХС в сложных молекулах. Преимущество последних заключалось в том, что, в отличие от теории возмущений не требовалось знания непрерывного энергетического спектра молекулы, что было крайне важно. Успех в этом случае определялся удачным описанием поправки к волновой функции, обусловленной возмущением волновой функции молекулы в результате влияния магнитного поля. Были разработаны соответствующие ЭВМ программы [33].

Один из предложенных методов был основан на использовании калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (Gauge invariant atomic orbital) (GIAO) для описания линейной по магнитному полю H поправки к волновой функции молекулы, возмущенной магнитным полем

$$\varphi_m^H = \varphi_m \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}_m \cdot \mathbf{r}\right] = \varphi_m \exp(-ie/2\hbar c[\mathbf{H} \times \mathbf{R}_m]r), \quad (3.3)$$

где \mathbf{R}_m – положение вектора от произвольного начала координат к ядру, на котором локализована атомная орбиталь φ_m в отсутствие магнитного поля.

Рассчитав величину тока плотности вероятности, создаваемого у ядра токами, индуцированными в электронной оболочке молекулы, и вычислив магнитное поле, создаваемое этим током, получили выражение для парамагнитного вклада в константу экранирования σ в виде:

$$\sigma^p = -\frac{4ie}{3\hbar c} \sum_{q=x,y,z} \left\{ \sum_i \sum_{m,n} c_{im} c_{in} \left\langle \varphi_m \left[\mathbf{R}_m \times \mathbf{r}_k \right]_q \frac{M_{kq}}{r_k^3} \middle| \varphi_n \right\rangle \right\}.$$

Было показано, что такой подход к расчету σ с использованием неэмпирических волновых функций, рассчитанных для основного состояния молекулы даже в простом базисе STO-3G, позволяет получить для констант экранирования легких ядер хорошее согласие как с экспериментом, так и с результатами расчетов в рамках более строгой связанной Хартри – Фоковской (СХФ) теории возмущений (подчеркнем, что применение метода СХФ требовало наличия мощных компьютерных ресурсов, которые в то время для нас не были доступны).

Развитие вариационных методов привело к необходимости расчетов большого массива одноэлектронных интегралов. Эта проблема для расчета магнитных свойств нами была решена впервые с применением аппроксимации атомных слетеровских орбиталей гауссовыми функциями (ГФ). Использование ГФ позволило аналитически вычислить все интегралы в теории ЯМЭ, что дало дополнительную экономию машинного времени, повысив одновременно точность расчета. В результате Р.М. Аминовой в середине 80-х гг. были разработаны программы, с помощью которых появилась возможность рассчитывать магнитные свойства второго порядка (константы ядерного магнитного экранирования и магнитная восприимчивость) с использованием вариационных методов и волновых функций невозмущенного состояния молекулы [35, 36]. Такая методика позволила проводить расчеты констант ЯМЭ с использованием волновых функций основного состояния молекулы (канонических или локализованных), которые можно было рассчитать с помощью доступных в то время квантово-химических программ. Программа Gaussian 98, которая впервые давала возможность проводить расчеты констант ЯМЭ, стала, в принципе, доступной пользователям только в 1998 г.

Была также развита теория констант ЯМЭ с использованием формализма вариационной теории возмущений с поправочными функциями g и f разного вида. В формализме вариационной теории возмущений волновая функция молекулы была представлена в виде:

$$\psi_i^1 = \psi_i^0 \left[1 + \frac{e}{2mc} B \cdot f_i + \frac{e}{mc} \mu_N \cdot g_i \right]$$

с учетом поляризации молекулярной орбитали ψ_i^0 магнитным полем B и магнитным моментом μ_N , а парамагнитный вклад в экранирование рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} (\sigma_p^N)_{\alpha\alpha} = & -\frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{m} \langle i | \nabla f_{i\alpha}^* \cdot \nabla g_{i\alpha} | i \rangle + 2 \langle i | \left(\frac{m_\alpha f_{i\alpha}^*}{r_N^3} \right) | i \rangle + 2 \langle i | \left(m_\alpha g_{i\alpha}^* \right) | i \rangle \right. \\ & \left. - 4 \sum_{j=1}^n \left[(\epsilon_j^0 - \epsilon_i^0) \langle i | f_{i\alpha}^* | j \rangle \langle j | g_{i\alpha} | i \rangle + \langle i | f_{i\alpha}^* | j \rangle \langle j | \left(\frac{m_\alpha}{r_N^3} \right) | i \rangle + \langle i | g_{i\alpha}^* | j \rangle \langle j | m_\alpha | i \rangle \right] \right\}. \end{aligned}$$

Параметры в поправочных функциях g находили минимизацией функционала для парамагнитного вклада в магнитную восприимчивость:

$$(\chi_i^p)_{xx} = \sum_k 2 \langle \psi_i^o | (g_{ix}^* - g_{ix}) M_{kx} | \psi_i^o \rangle + \\ + \frac{\hbar^2}{m} \left\{ 2 \langle \psi_i^o | g_{ix}^* \nabla g_{ix} \nabla | \psi_i^o \rangle + \langle \psi_i^o | g_{ix}^* \Delta g_{ix} | \psi_i^o \rangle \right\} .$$

Были разработаны алгоритмы и программы для расчетов констант магнитного экранирования как легких, так и тяжелых ядер. Результаты вычислений для ряда двухатомных и малых молекул [37, 38] показали хорошее согласие с экспериментом и с результатами расчетов зарубежных авторов.

3.5. Вклады магнитно-анизотропных групп в экранирование с использованием волновых функций локализованных молекулярных фрагментов. Диаграммы линий изоэкранирования

Нами разрабатывались различные подходы, которые позволяют рассчитывать влияние на ХС как магнитно-анизотропных вкладов, так и эффектов электрического поля более строго, чем по формулам Мак-Коннела и Бакингэма. Такие методы являются практически реализуемыми, довольно эффективными и широко использовались для интерпретации ЯМР спектров биологических систем [39], а также при изучении влияния среды на параметры ЯМР.

Учитывая, что формула Мак-Коннела была получена в дипольном приближении, которое справедливо, в основном, на расстояниях порядка 6 – 7 Å, нами были разработаны более строгие квантово-химические подходы для оценок относительных вкладов в ХС от различных магнитно-анизотропных функциональных групп.

Используя разработанные нами методы вычисления констант экранирования с GIAO и гауссовыми функциями и соответствующие ЭВМ программы, на примере молекул типа PX_3 и YRX_3 была исследована возможность использования локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО), рассчитанных из канонических МО с локализацией по Бойсу. Было установлено, что такой метод позволяет успешно оценивать вклады в ХС от различных фрагментов молекулы в разной пространственной ориентации (см. обсуждение в [40]).

Удобными для практических применений явились диаграммы линий магнитного изоэкранирования, рассчитанные в окрестности различных связей и неподеленных электронных пар (НЭП) [41, 42]. Впервые такие диаграммы были построены для НЭП атома кислорода с использованием модельных волновых функций с разной гибридизацией (рис. 3.3) [41].

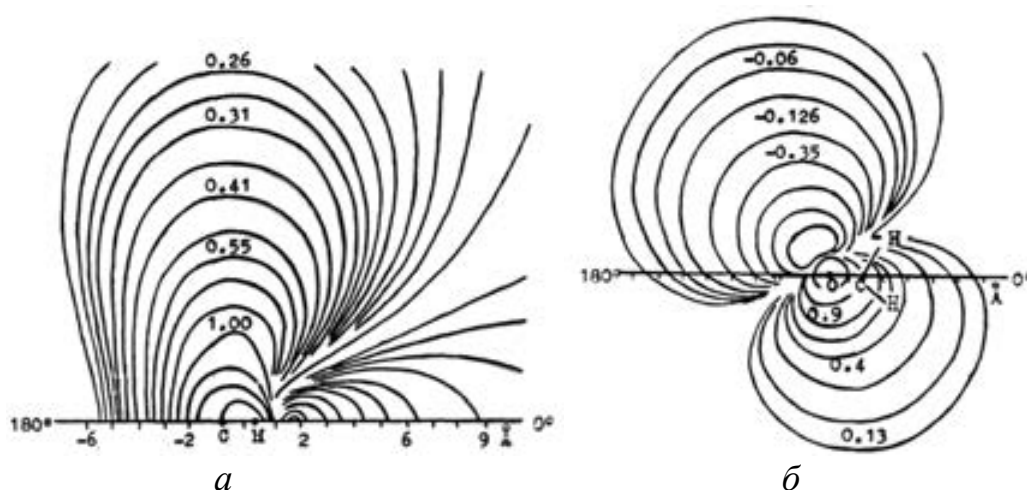


Рис. 3.3. Диаграммы линий изоэкранирования в окрестности связи С-Н (а) и НЭП атома кислорода (б)

Теоретические оценки ХС оказались чрезвычайно полезными при изучении методами ЯМР стереохимически нежестких молекул, для которых имеет место многокомпонентное конформационное равновесие. Строгий конформационный анализ таких систем методами ЯМР возможен лишь при условии прямого наблюдения спектров отдельных компонентов конформационного равновесия, что далеко не всегда осуществимо, поскольку до температур порядка $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ конформационные переходы в этом классе соединений быстрые в шкале времени ЯМР (эти исследования описаны в разделе 4). Для ряда производных стереохимически нежестких семичленных 1,3,2-диоксагетероциклов, а также их шестичленных гетероаналогов были обобщены наблюдаемые для конформеров спектральные закономерности и дана теоретическая их интерпретация на основе расчетов протонных ХС. Оценки ХС были проведены, используя как диаграммы линий изоэкранирования связей, так и рассчитанные вклады в ХС сложной молекулы, обусловленные влиянием локализованных молекулярных фрагментов не осевой симметрии с волновыми функциями основного состояния в рамках метода GIAO с ГФ [43 – 47].

Аналогичный фрагментарный подход, естественно, на более высоком уровне, реализуется при установлении структуры больших молекул, в которых имеются фрагменты, соединенные гетероатомами. В таких случаях цепочка спиновой магнитной связи разрывается, и стандартные методы установления структуры молекулы становятся

неприменимыми. Примеры использования такого подхода приведены в разделе 6.

3.6. К теории влияния электрического поля на константу ЯМЭ

Формула Бакингэма (3.1) нашла широкое применение при интерпретации спектров ЯМР высокого разрешения. При этом, однако, нередко отмечалось, что теоретические оценки электрических эффектов плохо согласуются с опытными данными. Одной из причин подобных расхождений могло быть неточное значение параметра k (и некорректное вычисление электрических полей, создаваемых полярными группами в месте нахождения магнитных ядер). В работе Бакингэма значение параметра k было получено лишь на основе качественных рассуждений. Нами, на основе вариационного метода, была рассмотрена строгая теория для оценки линейного по электрическому полю вклада в магнитное экранирование [31, 32].

Для системы частиц, содержащей ядро с магнитным моментом $\vec{\mu}$, находящейся в однородном магнитном поле \vec{H} и однородном электрическом поле \vec{E} энергия W была представлена в виде:

$$W = W_0 - \frac{1}{2} a_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} H_\alpha H_\beta - \mu_\alpha H_\alpha + \sigma_{\alpha\beta} \mu_\alpha H_\beta + \sigma_{\alpha\beta\gamma}^E \mu_\alpha H_\beta E_\gamma,$$

где $a_{\alpha\beta}$, $\chi_{\alpha\beta}$ – тензоры электрической поляризуемости и магнитной восприимчивости, соответственно, $\sigma_{\alpha\beta}$ – тензор, описывающий ядерное магнитное экранирование в отсутствие электрического поля. $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^E$ – тензор, описывающий изменение экранирования пропорциональное первой степени электрического поля.

Гамильтониан рассматриваемой системы был записан в виде:

$$\hat{H} = \sum_k \left\{ \frac{1}{2m_k} \left[-i\hbar \nabla_k - \frac{e_k}{2c} \vec{H} \times \vec{r}_k - \frac{e_k}{c} \cdot \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}_k}{r_k^3} \right]^2 + \vec{V} - e_k \vec{E} \cdot \vec{r}_k \right\},$$

а волновая функция с учетом возмущения внешним магнитным полем \mathbf{H} , электрическим полем \mathbf{E} и магнитным моментом ядра μ была представлена в виде

$$\psi = \psi_0 (1 + \mu_\alpha f_\alpha) (1 + H_\alpha g_\alpha) (1 + E_\alpha \zeta_\alpha).$$

Здесь ψ_0 – невозмущенная волновая функция основного состояния, являющаяся решением уравнения Шредингера в отсутствие ядерного магнитного момента и внешних полей, а

$f_\alpha, g_\alpha, \zeta_\alpha$ – неизвестные пробные функции от радиуса-вектора электрона \vec{r}_k , в общем случае комплексные.

Искомые поправочные функции были выбраны в виде:

$$\zeta_z = z'a + r'(z' - d)b, \quad f'_x = i(a_1y' + b_1y'z'), \quad g'_x = ia_2y'z',$$

где параметры определялись из условий экстремума.

Было получено следующее выражение для линейного по \vec{E} приращения к тензору σ , которое позволяет рассчитывать вклады электрических полей от удаленных полярных групп в константы экранирования разного рода локализованных молекулярных фрагментов:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta\nu}^E = & \frac{e^2}{mc^2} \left\langle \Psi_0 \left| \zeta_\nu \sum_k \frac{r_k^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{k\alpha} r_{k\beta}}{r_k^3} \right| \Psi_0 \right\rangle - 2 \left\langle \Psi_0 \left| \zeta_\nu \sum_k M_{k\beta} f_\alpha \right| \Psi_0 \right\rangle - \\ & - 4 \left\langle \Psi_0 \left| \zeta_\nu \sum_k \frac{M_{k\alpha}}{r_k^3} g_\beta \right| \Psi_0 \right\rangle - \frac{2\hbar^2}{m} \left\langle \Psi_0 \left| \zeta_\nu \sum_k \nabla_k f_\alpha \cdot \nabla_k g_\beta \right| \Psi_0 \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Проведенные нами с использованием выражения (3.4) расчеты σ^{E_z} для ряда молекул с волновыми функциями, рассчитанными в базе STO-3G и локализованными методом Бойса, показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

3.7. Изучение влияния нековалентных взаимодействий на константы ЯМЭ и зарядовое распределение молекулярной системы

В основе современного дизайна соединений, приводящего к образованию супрамолекулярных ансамблей и наноструктур, имеющих уникальные физико-химические свойства, лежит механизм формирования молекулярных кластеров, важную роль в котором играют кооперативные эффекты всех нековалентных взаимодействий.

Нами установлено, что кооперативный эффект таких взаимодействий может оказывать существенное влияние на перераспределение зарядовой плотности в ассоциатах по сравнению с мономером. Были проведены исследования зависимости констант ЯМЭ от влияния электрических полей для ассоциатов пиримидиновых оснований, макромолекулярные производные которых склонны к значительным межмолекулярным взаимодействиям и, как следствие, к формированию хорошо упорядоченных супрамолекулярных структур. Проведенные нами расчеты методами молекулярной механики

показали, что соединение (I) (рис. 3.4) способно образовывать межмолекулярный ассоциат больших размеров, представляющий хорошо организованную молекулярную систему (рис. 3.5).

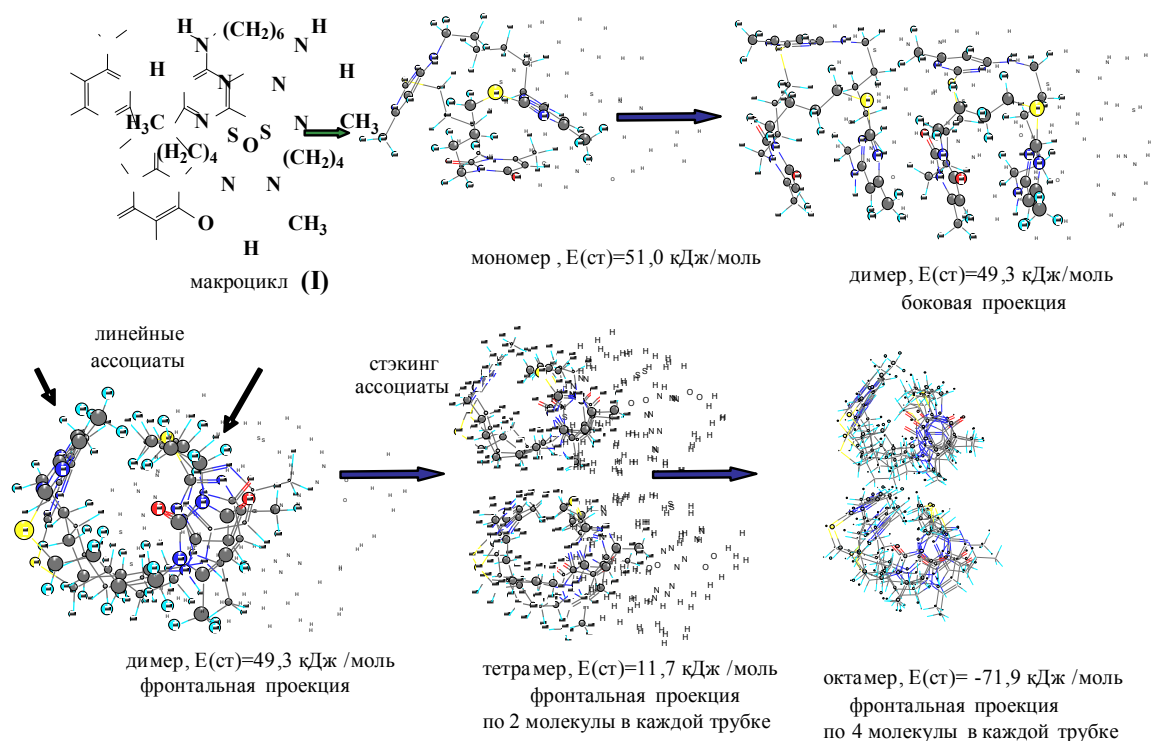


Рис. 3.4. Пространственные структуры мономерной формы (капсула) макроциклического соединения (I) и его ассоциатов – димера, тетрамера и октамера, рассчитанные методом молекулярной механики

Подобные слои пиримидиновых оснований, наблюдаемые в ассоциате на рис. 3.5, найдены были ранее для тиопиримидинов и тиопуринов в кристаллической фазе [48a].

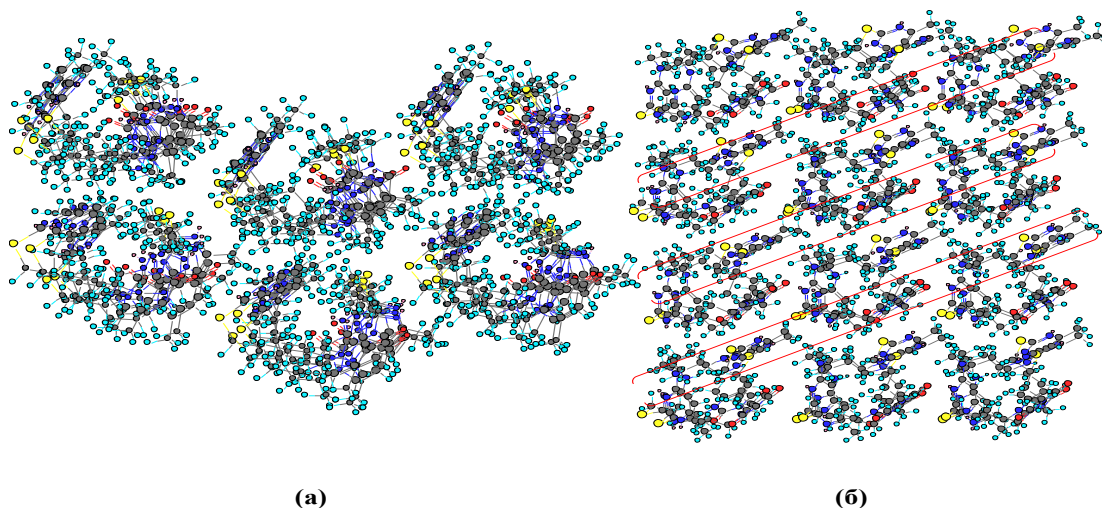


Рис. 3.5. Пространственная структура вандерваальсового ассоциата, построенного из 24 молекул макроциклического соединения (I) в конформации типа «капсула»: а) – фронтальная проекция данного ассоциата, б) – боковая проекция

Fig.2 Межмолекулярной ассоциат макроцикла (m6,n4) с конформацией типа «капсула»: 6 трубок, по 4 молекулы в каждой. В боковой проекции видны слои пиримидиновых оснований $E(\text{ст}) = -210$ ккал/моль по сравнению с $E(\text{ст}) = +12$ ккал/моль для пиримидина.

Были проведены расчеты констант δ ядер ^1H , ^{13}C с учетом электронной корреляции в рамках метода функционала плотности DFT и установлен нетривиальный характер изменений параметров ЯМЭ в супрамолекулярных системах. Были построены зависимости констант ЯМЭ от значений полных зарядов на атомах в рядах рассмотренных ассоциатов, которые аппроксимировались полиномами, включающими линейные и квадратичные относительно заряда вклады в константу экранирования.

Установлено, что в супрамолекулах не выполняются условия дипольного приближения и трансферабельности вкладов от электрических и магнитных эффектов различных фрагментов. Нетрансферабельность обусловлена кооперативным эффектом всех нековалентных взаимодействий, которые и формируют обобщенную электронную систему всей супрамолекулярной системы, что и обуславливает уникальные физико-химические свойства супрамолекулярных систем [486].

3.8. Теоретическая интерпретация спектров ЯМР ^1H и ^{13}C молекулярных систем в растворе и в твердой фазе

Интерпретация экспериментально наблюдаемых МР параметров супрамолекулярных систем в растворе и молекулы в кристаллическом окружении представляет собой сложную проблему, поскольку измеряемые параметры спектров ЯМР отражают суммарное влияние целого ряда факторов: электронного распределения в ассоциате,

пространственного влияния удаленных групп, изменения геометрии молекул в ассоциатах по сравнению с мономерной формой молекулы. Экспериментально выделить все вклады в константу ЯМЭ чрезвычайно проблематично. Нами были проведены расчеты современными методами функционала плотности DFT констант ЯМЭ ассоциатов с использованием геометрии, рассчитанной методами молекулярной механики (ММ).

Для моделирования пространственной структуры молекулы в кристаллическом окружении, а также структуры молекулы в растворе была разработана модифицированная версия программы метода ММ, в которой сделан ряд усовершенствований, касающихся учета периодичности кристаллической решетки, граничных условий и введения более сложного силового поля для учета вкладов дальнедействующих диполь-дипольных и специфических взаимодействий. Разработанный способ построения молекулярных кластеров большого размера имеет большое практическое значение при анализе строения и интерпретации МР параметров в супра- и наномолекулярных системах.

Моделирование кристаллической структуры и квантово-химические расчеты констант экранирования ядер ^{13}C позволили установить наиболее вероятную схему упаковки молекул в кристалле для ряда соединений (рис. 3.6) и объяснить причины усложнения структуры сигналов ядер ^{13}C в порошке по сравнению со спектром этого соединения в растворе [49а, 49б].

Развитие и обобщение исследований, представленных в разделе 3, нашло отражение в работах [50, 51].

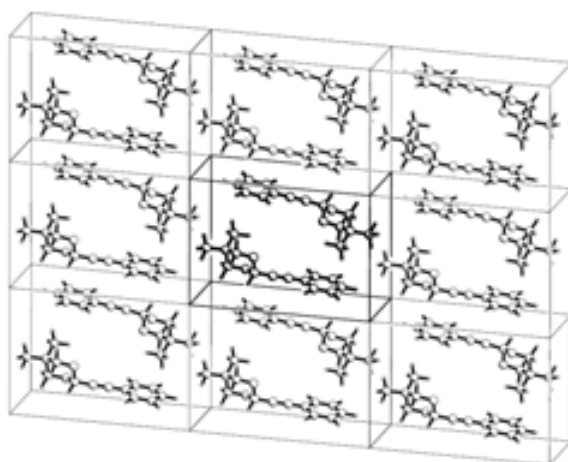


Рис. 3.6. Наиболее вероятная схема упаковки молекул в кристаллической ячейке

4. Спектроскопия ЯМР в системах с химическим обменом

В триаде «спектр – структура – реакционная способность» динамический ЯМР (ДЯМР) в системах с химическим обменом занимает особое место. Решая структурную задачу первого уровня, метод позволяет решать и другую задачу – определение кинетических и термодинамических параметров и путей превращения (взаимопревращения) молекул (независимо, и с использованием методов квантовой химии) и открывает путь для решения важнейшей задачи – установления механизмов химических реакций.

До недавнего времени ДЯМР (будем использовать этот общепринятый термин) был в известной степени самостоятельным разделом ЯМР спектроскопии. Сегодня подходы в ДЯМР доведены до совершенства, количественно описаны практически все известные типы внутри- и межмолекулярных перегруппировок, которые в различных сочетаниях представлены в больших молекулярных системах; получен огромный массив кинетических и термодинамических данных, характеризующих эти процессы. Основные результаты наших исследований в области ЯМР и его приложений будут обсуждены в этом и следующих разделах.

4.1. Ограничения метода одномерного ДЯМР в исследованиях систем со сложным химическим обменом и способы их преодоления. Возможности двумерной ЯМР обменной спектроскопии

Этапы развития одномерного динамического ЯМР (1D DNMR) со времени зарождения до внедрения в практику исследований двумерной обменной спектроскопии (2D NOESY) (1953 – 1980 гг.) изложены в деталях в нашем обзоре [52], полный текст которого приведен в разделе 1. Поэтому отметим лишь наиболее важные рубежи. В первом обзоре отечественных авторов [53а] нет ссылок на собственные работы, но приведена единственная ссылка на работу [53б], в которой описана инверсия азота в азиридинах. Автор другого обзора Н.М. Сергеев приводит ссылку на ту же работу и на свою первую статью по ДЯМР, датированную 1972 г. [53в]. На первых двух состоявшихся в СССР конференциях по спектроскопии ЯМР (Всесоюзная, Москва, 1966 г., Международная, Таллин, 1967 г.), наши доклады по ДЯМР (А.В. Аганов, Ю.Ю. Самитов) были единственными из числа отечественных. Материалы докладов были опубликованы в наиболее представительном научном журнале СССР того времени [5]. За ними последовала серия статей [6 – 8], которые

вошли, вероятно, в первую в стране диссертацию (кандидатскую) А.В. Аганова, целиком посвященную вопросам ДЯМР: «Исследование инверсии циклических молекул методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения». Работы других исследовательских групп были начаты позднее (группа В.И. Минкина, Ростовский университет; В.В. Негребецкий, Г.М. Гусаков, Москва и др.). Кандидатская диссертация А. Фомичева (г. Москва) была ориентирована на расчеты спектров ЯМР, и в ней фрагментарно была представлена программа расчета обменно-уширенных спектров ЯМР. Но развития этих работ не последовало. Это дает основание считать, что начало становлению метода ДЯМР в СССР было заложено в г. Казани. В последующем этот метод в той или иной степени был использован во всех квалификационных работах с использованием ЯМР, выполненных в КГУ и ИОФХ КНЦ АН СССР (РАН).

Несмотря на то, что вскоре после наблюдения эффектов химического обмена в спектрах ЯМР [54а, 54б] была построена общая теория ЯМР [54в, 54г], реально использовался так называемый однопараметровый метод ДЯМР: константа скорости обмена извлекалась либо из температурной зависимости обменно-уширенных линий (пределы быстрого и медленного обмена), либо из наблюдаемой неэквивалентности химического сдвига. Главная причина тому – ограничения вычислительного характера. Отметим, что однопараметровый метод используется и сейчас для проведения экспресс-оценки константы скорости при T_C – температуре коллапса (слияния линий).

Эта теория в деталях описана в нашем обзоре, приведенном в Главе 1, поэтому отметим лишь, что получаемая в результате его решения функция формы линии

$$Y = Y(c_0, \nu_{ri}, T_{2ri}^*, J_{ij}^r, P_r, k_{rs}) \quad (4.1)$$

в общем случае зависит от нескольких переменных: исходных спектральных (ν_{ri} , T_{2ri}^* , $J_{ij}^{(r)}$, т.е. в позициях $r...s$), равновесных (P_r относительных заселенностей позиций) и кинетических параметров (k_{rs} – констант перехода из позиции « r » в позицию « s »).

На основании этой теории нами, впервые в стране (1978 г., В.В. Клочков) был создан комплекс программ, позволяющий проводить анализ формы линии сигналов ЯМР во всем температурном диапазоне измерений. Нужно отметить, что первая коммерческая программа появилась и была опубликована в том же году [57] (они известны под названием DNMR – 1, 2, 3, 4, 5).

С активным внедрением в повседневную практику обработки температурной эволюции спектров ЯМР с помощью программ серии DNMR начались интенсивные исследования самых разнообразных процессов обмена методом АПФЛ (АФЛ, ПАФЛ) (в англоязычной терминологии TLS – Total Line Shape analysis, BS – Band Shape analysis). Эффективность их использования была весьма высокой, что послужило основанием для утверждения, что «выбор схемы обмена, соответствующего реальному процессу, может быть осуществлен путем сопоставления рассчитанной и наблюдаемой форм линий во всем температурном интервале измерений». Формулировка этого базисного принципа приведена в обзоре А. Стейжела [58].

Это утверждение в той или иной формулировке можно найти в обзорах того времени, написанных ведущими специалистами в области ДЯМР. Однако оно верно только в простейших случаях, когда процесс описывается только одной константой скорости k ($k_{rs} = k$), относительные заселенности P_r не переходят за значение $1/2$, известны магнитно-резонансные параметры и значения P_r в условиях медленного обмена. В этом случае из линейной аппроксимации $\ln k - T^{-1}$ (более точно $\ln k/T - T^{-1}$) достаточно надежно определяют параметры активации ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger процессов химического обмена, в соответствии с уравнением Эйринга и Винн-Джонса для мономолекулярных обратимых реакций, к которым относятся все процессы внутримолекулярного обмена:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\Delta G^\ddagger / RT\right); \quad (4.2)$$

$$\ln k/T = -\Delta H^\ddagger / RT + \Delta S^\ddagger / R; \quad (4.3)$$

$$-\Delta G^\ddagger = RT \ln \frac{kh}{k_B T} \chi, \quad (\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger). \quad (4.4)$$

Здесь χ – трансмиссионный коэффициент (обычно принимают равным 1 или $1/2$), k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка.

Огромный массив данных для разных типов обмена простых систем был получен методом АПФЛ и представлен в многочисленных обзорах, прежде всего, в фундаментальной монографии [59].

К пониманию ограниченности метода АПФЛ для более сложных случаев обмена одновременно и независимо пришло несколько групп исследователей уже при анализе относительно простых случаев обмена, например, заторможенного вращения вокруг

C–C-связи при 3 устойчивых положениях равновесия (один тип процесса, но три константы скорости) [60а, 60б].

Нами [61, 62] было впервые предложено графическое решение задачи разделения близких констант скорости (метод «изо-Φ кривых»), характеризующих два взаимонезависимых обменных процесса на примере конформационных превращений в гетероспиранах (рис. 4.1), также описанное в приведенном обзоре.

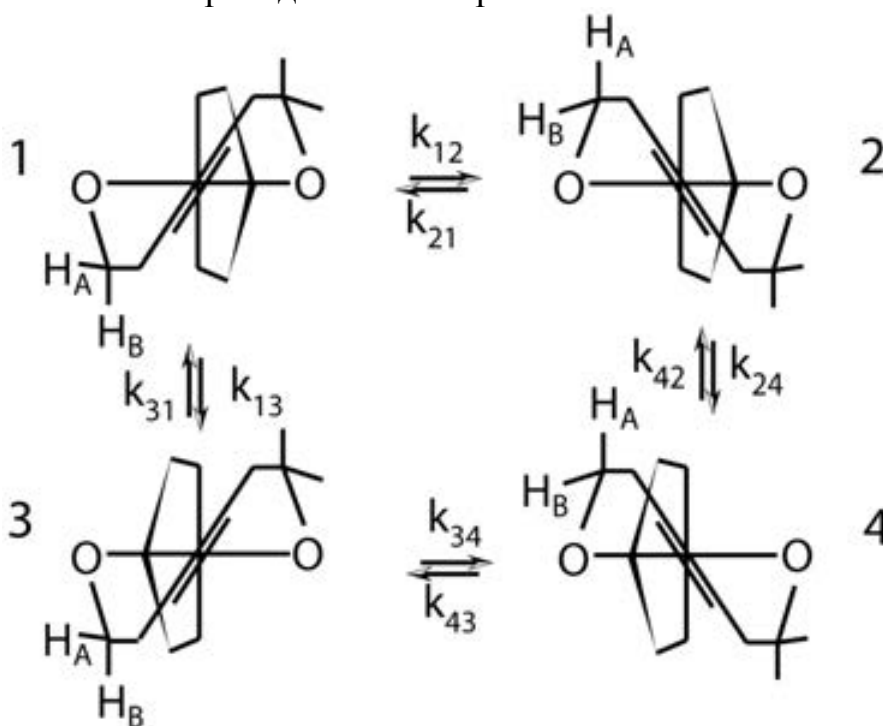


Рис. 4.1. Схема конформационных превращений в гетероспиране:
 $P_1=P_2=P_3=P_4=1/4$; переходы (1) \rightleftharpoons (2) и (3) \rightleftharpoons (4) соответствуют псевдопревращению $T-T^*$ семичленного остова, а (1) \rightleftharpoons (3) и (2) \rightleftharpoons (4) – инверсии шестичленного кольца

В этом графическом решении для частного случая использована линейная аппроксимация $\ln k - T^{-1}$ с высоким коэффициентом корреляции (0,95 и выше). В последующем этот критерий линейности успешно использовался нами при решении других стереодинамических задач.

Эффективность использования критерия линейности иллюстрирует анализ другой, весьма распространенной, разновидности многоскоростного (многопараметрового) обмена, когда не все компоненты обмена спектрально наблюдаются [63]. Температурные зависимости спектров ЯМР ^1H метиленовых протонов H_3 и $\text{H}_{1,5}$ 2,4-диокса-3,5-дигидро-1H-циклоокта [d,e] нафталина типичны для взаимного обмена (в данном случае двух кресловидных

форм). Однако путем АПФЛ были получены зависимости $\ln k - T^{-1}$, которые были явно нелинейны и не совпадали между собой для различных групп протонов. Расчет по полной схеме обмена «ванна»-«кресло» – «кресло*»-«ванна*» дает линейную зависимость $\ln k - T^{-1}$ (для протонов $H_{1,5}$), а полученной величине ΔH^\ddagger соответствует весьма малое значение средне-квадратичного отклонения. При расчете формы линии (спектральные параметры формы «ванны» были получены из модельных соединений) было принято, что k_2 («кресло» – «ванна») $\gg k_1$ («кресло» – «кресло*»), а прямые переходы «ванна» – «ванна*» отсутствуют. Присутствие формы «ванны» подтверждали и данные других физических методов.

Однако существуют многочисленные процессы, когда константы скорости k_{rs} априори не являются независимыми и их наличие или отсутствие не всегда очевидно. Это коррелированные, или согласованные внутримолекулярные превращения, а также процессы обмена с лимитирующей стадией. В ряде случаев с помощью АПФЛ возможно установление общей схемы обмена и соподчинения процессов. Для этого целесообразно ввести третий критерий – соответствие полученных в модели многоскоростного обмена активационных параметров аналогичным параметрам для систем, где тот или иной процесс – единственный [64].

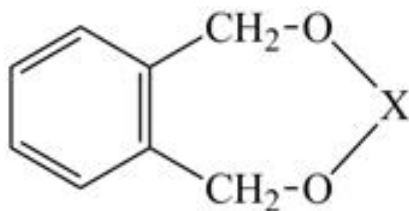
Приведенные выше результаты весьма важны в методологическом плане. Неоднозначность в нахождении k_1 и k_2 проявляется вблизи коллапса и далее в области быстрого обмена, но практически отсутствует в области медленного обмена. Эта неоднозначность и вид «изо-Ф» кривых определяются рядом факторов, главными из которых являются характеристичность спектра компонентов обмена и соотношение величин k_1 и k_2 во всем интервале температур.

Неоднозначность в определении констант скорости естественным образом устраняется в методе 2D NOESY, который позволяет выявить топологию внутримолекулярных переходов при условии количественной обработки интегральной интенсивности кросс-пиков, обусловленных переносом намагниченности между соответствующими позициями. Если область медленного обмена достаточно протяженная, то из температурной эволюции двумерных обменных спектров извлекается температурная зависимость константы скорости переходов между соответствующими позициями обмена и т.д. Вероятно, впервые в нашей стране эта методика была реализована К.А. Ильясовым. Им же был предложен оригинальный метод регистрации интермедиатов, спектрально не наблюдаемых в

ДЯМР. Эта часть работы выполнялась в лаборатории ИОФХ им. А.Е. Арбузова РАН на спектрометре WM-250, результаты опубликованы в серии работ [65 – 67]. Следует отметить, что неоднозначность в определении констант скорости может быть устранена и с помощью метода 1D NOE. (См. монографию: J. Noggle, R. Schirmer. The Nuclear Overhauser effect, chemical applications. Academic Press, New York, 1971). Но тогда реализация его была сложна.

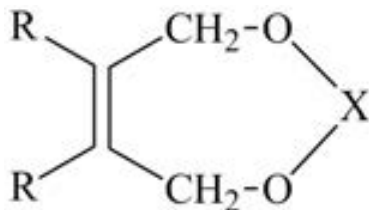
В области высоких температур весьма полезно использование методик $T_{1\rho}$, что позволяет фиксировать сам факт наличия быстрого обмена, поскольку в области быстрого обмена ширина линии спектра мало отличается от ширины линии в отсутствие обмена.

4.2. ДЯМР ^1H и ^{13}C семичленных 1,3,2-диоксагетероциклов с планарным фрагментом в кольце и атомами P^{III} , P^{IV} , As^{III} , Sb^{III} , Se , S во втором положении и некоторых шестичленных гетероаналогов



Исследование этих, в определенной степени модельных, соединений послужило основой для последующих обширных исследований стереодинамики циклических соединений среднего размера. Спецификой ЯМР исследований этих соединений могло быть усложнение схемы обмена вследствие вероятной инверсии конфигурации атомов P^{III} , As^{III} и Sb^{III} .

В ряду 5,6-бензоциклогептенов, где $\text{X} = \text{CH}_2$, CHC_6H_5 , SO , $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{P}(\text{Se})\text{OC}_6\text{H}_5$; AsCl , AsBr , AsC_6H_5 , $\text{AsC}_6\text{H}_4\text{Br-p}$, $\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$, $\text{SbOC}(\text{CH}_3)_3$, SbOCH_3 , а также в ряду циклогепт-5-енов, где



$\text{R}=\text{H}$ $\text{X} = \text{SO}$, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 AsCl , AsOC_6H_5 ;
 $\text{R}=\text{Cl}$ $\text{X} = \text{CHC}(\text{CH}_3)_3$, CHC_6H_5 , SO ,
 SbOCH_3 ,

исключая производные трехвалентной сурьмы, температурные изменения спектров ЯМР ^1H и ^{13}C обусловлены только конформационными превращениями, которые, в принципе, могут включать обмен между кресловидными с аксиальным (К-а) или экваториальным (К-е) расположением заместителя во втором положении «твист» (Т) и «ванна» формами.

Спектры индивидуальных конформеров наблюдались только в ряду 1,3-диокса-5,6-бензопроизводных, кроме соединений с четырехкоординированным атомом фосфора во втором положении в области глубоких низких температур 110 – 170К. Для последних соединений эффективный конформационный анализ оказался возможным только с привлечением описанной выше методики анализа температурных зависимостей вицинальных протон-фосфорных КССВ. Общепринятая методика эволюции усредненных параметров (неэквивалентность ХС метиленовых протонов $H_{4,7}$) $\Delta\delta_{ae}^H$ оказалась эффективной при изучении ацеталей и сульфитов, в том числе, содержащих 5,6-дихлорбутиленовый и бутиленовый фрагменты.

В ряду 1,3-диокса-5,6-бензопроизводных переход «кресло» – «твист» характеризуется величинами свободной энергии активации ΔG^\ddagger 28 ÷ 37 кДж·моль⁻¹, а взаимопревращения «твист»-форм – заметно меньшими величинами ΔG^\ddagger (примерно на 8 кДж·моль⁻¹). Поэтому конформационная динамика допускает описание в рамках однокоростного обмена по упрощенной схеме К – <Т>, аналогичной схеме (рис. 4.2), где представлен конформационный обмен во фталилсульфите, здесь <Т> – некая структура с усредненными, благодаря взаимопревращению (Т) и (Т*) форм, спектральными параметрами. В кресловидных конформациях электроотрицательный заместитель занимает аксиальное положение (К-а). В производных четырехкоординированного фосфора не исключено равновесие обеих кресловидных и двух Т-форм.

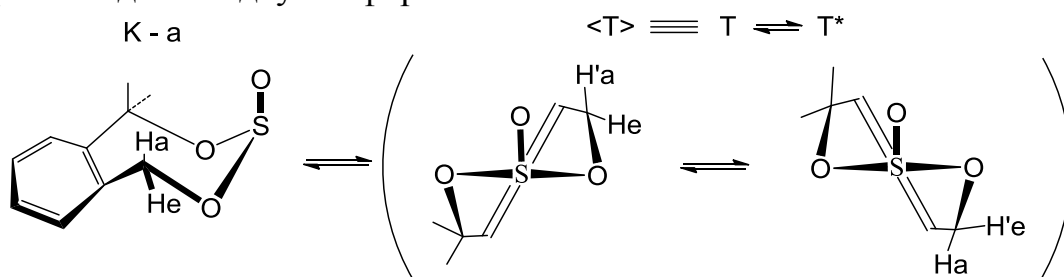


Рис. 4.2

Конформационные переходы в ряду соединений, содержащих 5,6-дихлорбутиленовый и бутиленовый фрагменты, характеризуются меньшими величинами $\Delta G_{K \rightarrow (T)}^\ddagger$ и $\Delta G_{T \rightarrow T^*}^\ddagger$, чем в соответствующих 5,6-бензопроизводных.

Результаты этих исследований [68 – 70] получены независимо и одновременно с группой зарубежных исследователей [71, 72].

1,3,2-диоксафосфепины были предметом ряда зарубежных исследований [73а, б]. Однако нами было осуществлено прямое

наблюдение взаимопревращающихся конформеров [74]. Исследования динамики 1,3,2-диоксаарсепинов и их шестичленных аналогов проведены впервые [75].

Нами [76] впервые показано, что в ряду производных трехвалентной сурьмы конформационная динамика полностью маскируется молекулярными перегруппировками, вызванными образованием самоассоциатов с участием экзо- (МД-Б) и эндоциклических атомов кислорода (МД-А). Наблюдаемые процессы во всех случаях протекают обратимо. Для 2-трет-бутоксид-1,3,2-бензодиоксастибефина молекулярные перегруппировки описываются схемой, приведенной на рис. 4.3.

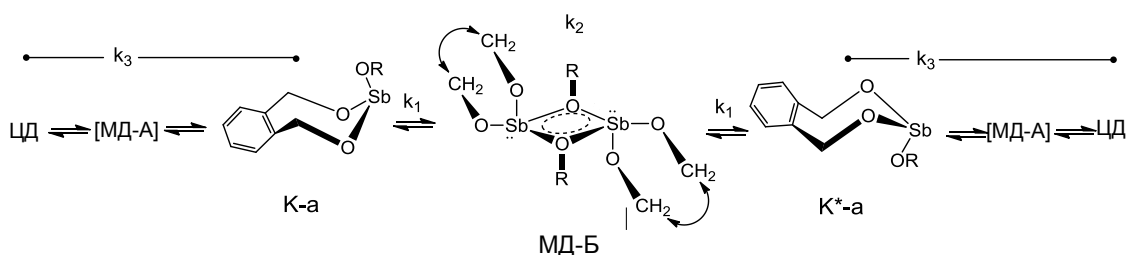


Рис. 4.3

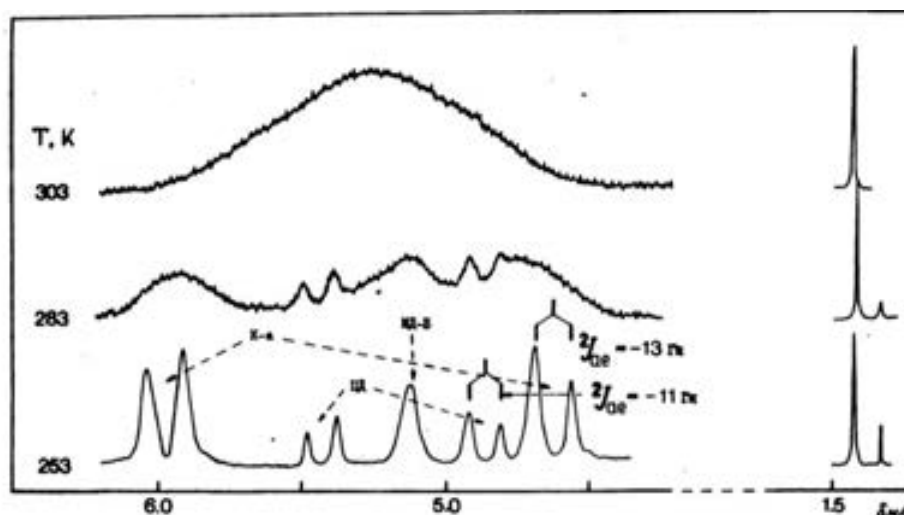


Рис. 4.4. Спектр ПМР соединения 2-трет-бутоксид-1,3,2-бензодиоксастибефина в CHCl_3 при различных температурах; $\nu_0 = 100 \text{ МГц}$

Спектр ЯМР ^1H этого соединения (рис. 4.4) выявляет три компонента обмена, соответствующих: неассоциированной молекуле в конформации (K-a) (доминирующая компонента), мостиковой димерной структуре МД-Б, через которую происходит обращение конфигурации связей у атома сурьмы, и циклическому димеру ЦД,

образуемому через спектрально не проявляющуюся димерную структуру МД-А (рис. 4.5).

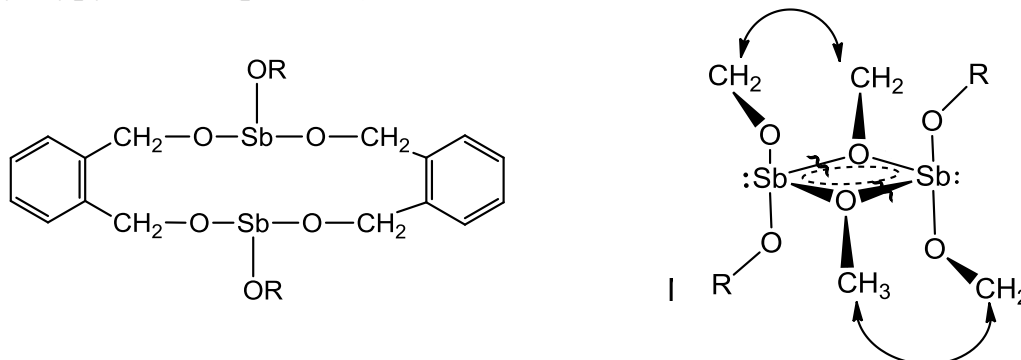
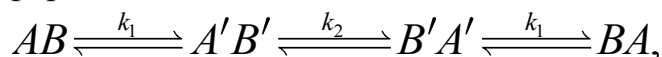


Рис. 4.5

В шестичленных гетероциклах: 2-трет-бутокси-5,5-диметил- и 2-трет-бутокси-4-метил-1,3,2-диоксастибинане образование циклического димера не установлено.

Количественно проанализированы только взаимопревращения кресловидных форм по схеме обмена:



где обмен $A'B' - B'A'$ соответствует изменению конфигурации связей у атома сурьмы. Принималось, что $k_2 \approx 10^3 \div 10^4 \text{ с}^{-1}$ и варьировалась константа k_1 . Найденные путем АПФЛ по такой формальной схеме константы скорости k_1 и соответствующие им активационные параметры не могут быть отнесены к какому-либо одному процессу, а являются некоторой эффективной константой суммарного процесса, лимитирующей стадией которого является процесс последовательного разрыва и образования димерных связей.

4.3. ДЯМР карбо- и гетероциклов среднего размера

С использованием разработанных нами подходов были проведены ДЯМР ^1H и ^{13}C исследования в диапазоне температур 133 – 293К (растворы) большого числа шести-, восьми-, двенадцатичленных монозамещенных карбоциклов; шести-, семи-, восьмичленных гетероциклов (О и S содержащих) с одним или двумя планарными фрагментами в цикле (см. обзорные работы и ссылки в них [77, 78]). Впервые был описан конформационный состав этих соединений. Наблюдались практически все известные виды взаимного конформационного обмена: «кресло» – «кресло», «твист» – «твист», «твист-ванна» – «твист-ванна», «ванна» – «ванна», «ванна-кресло» – «ванна-кресло», и обмен энергетически неэквивалентных

конформеров типа «кресло-а» – «кресло-е», «кресло» – «твист», «кресло-е» – «ванна-е», и т.д.

В качестве примера приведены ЯМР спектры 1,3-дитио-5,6-бензциклогептен-1-оксида при разных температурах.

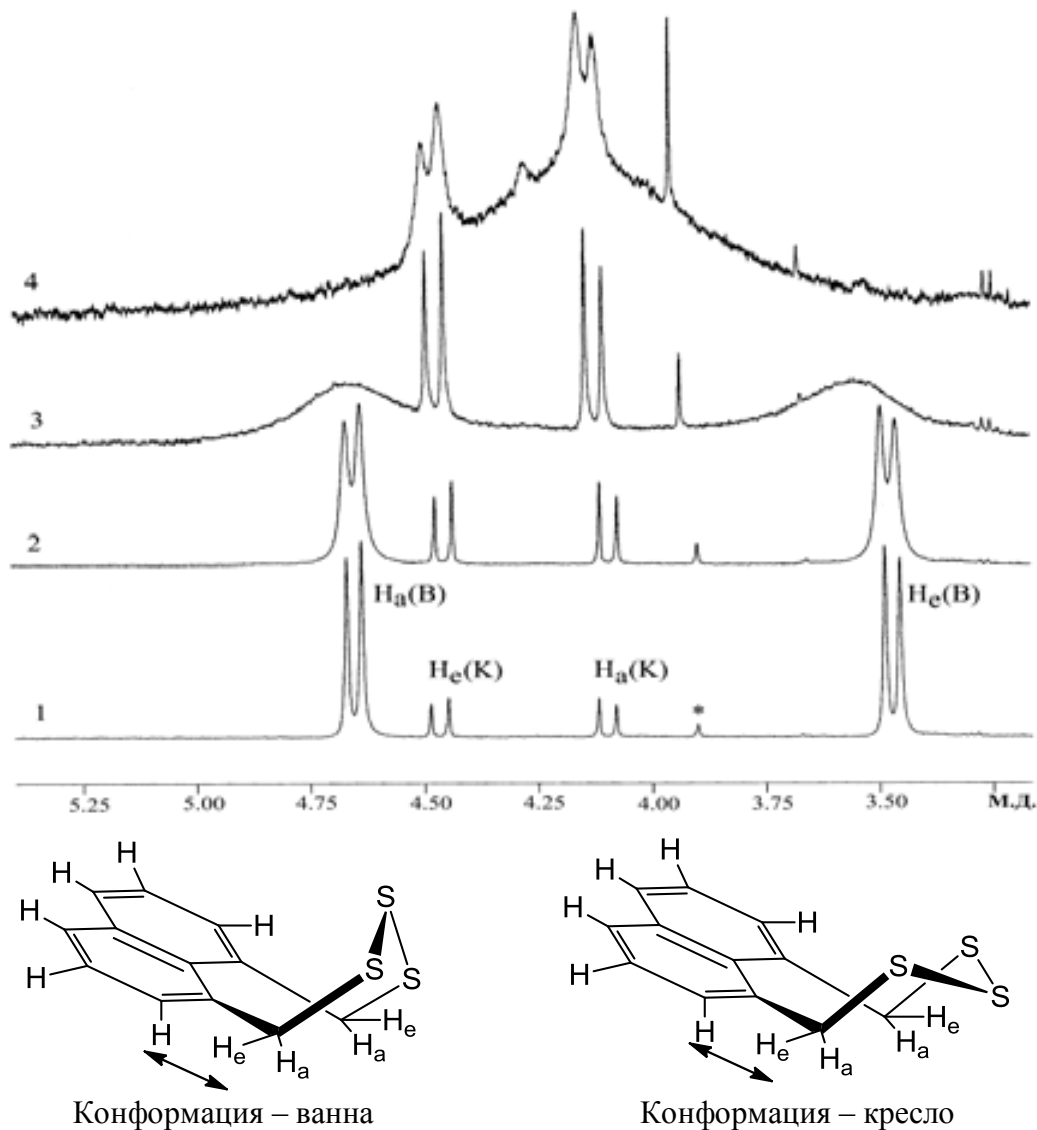


Рис. 4.6. ЯМР ^1H (300 МГц) спектры 1,3-дитио-5,6-бензоциклогептен-1-оксида при различных температурах: 1 – 274К, 2 – 290К; 3 – 323К; 4 – 348,5К (растворитель толуол- d_8)

В результате исследований получен большой массив данных о величинах свободных энергий и энтальпий, характеризующих как конформационные состояния, так и барьеры конформационных переходов.

Впервые показано, что при анализе активационных параметров интерконверсии циклических молекул может быть применен принцип

аддитивности энергетических свойств заместителя. Согласно этому принципу, изменение химической структуры за счет введения того или иного заместителя влечет за собой изменение активационных параметров конформационного перехода на величину, характерную для этого типа замещения.

Адекватные изменения величин свободной энергии активации инверсии «кресло» – «кресло^{*}» для следующих пар соединений: 1,1-диметилциклогексан (44,1 кДж/моль) и 5,5-диметил-1,2-бензоциклогептен (49,6 кДж/моль); 2,2-диметил-1,3-дитиан (37,8 кДж/моль) и 2,2-диметил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептен (44,9 кДж/моль) – позволяют утверждать, что пути перехода из одной кресловидной конформации в другую в бензоциклогептене и в 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептене подобны.

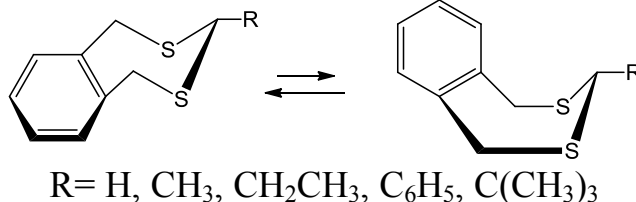
Замена атомов серы в 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептене на атомы кислорода приводит к изменению конформационного состава: в растворе 1,3-диокса-5,6-бензоциклогептена наблюдаются конформеры «кресло» и «твист». Эта же замена существенно изменяет барьеры конформационных переходов. Так, свободная энергия активации перехода «кресло» – «твист» для 1,3-диокса-5,6-бензоциклогептена равна 28,4 кДж/моль при T_c 143К, а для 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена эта величина составляет 38,8 кДж/моль. Поскольку замена атомов серы на атомы кислорода приводит к изменению длин связей в соответствующих фрагментах от 1,82 (C–S) до 1,43 Å (C–O), следует ожидать, что уменьшение длины связей отразится на величинах энергии активации вращения вокруг этих связей. Барьеры вращения вокруг связи $C_{sp^2} - CH_2X$ в монозамещенных бензолах определены методом ЯМР в рамках так называемого J-метода и равны 1,2 кДж/моль в случае $X = OH$ и 8 кДж/моль при $X = SH$. Это также подтверждает, что процесс интерконверсии циклических систем можно рассматривать с фрагментарных позиций.

Введение метильной группы в положение 4 или двух метильных групп в положения 4,7 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена демонстрирует аддитивность влияния заместителей на положение конформационного равновесия в системах данного типа. Это проявляется в том, что величины $\Delta\Delta G$ и $\Delta\Delta H$, получающиеся как разность конформационных свободных энергий (или энтальпий) равновесия «кресло» – «ванна» при переходе от 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена к 4-метил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептену и далее от 4-метил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена к 4,7-диметил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептену, равны 3,4 и 3,8 кДж/моль, соответственно. Эти

величины $\Delta\Delta G$ и $\Delta\Delta H$ представляют собой «конформационную энергию заместителя» – метильной группы в положениях 4 и 7 для данного типа соединений в терминах свободной энергии и энтальпии конформационного равновесия.

Изменения величин ΔG^\ddagger и ΔH^\ddagger (38,8 и 42,1±1,0, 36,2; 41,0±3,3, 35,7; и 35,0±1,8 кДж/моль) и величин ΔH и ΔG в этом ряду соединений можно объяснить, в основном, дестабилизацией конформации «кресло» при практически неизменной энергии переходного состояния.

Вариация алкильных заместителей во втором положении 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена (CH_3 , CH_2CH_3 , C_6H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) практически не нарушает конформационного равновесия «кресло» – «ванна» и не изменяет разности свободных энергий и разности энтальпий форм «кресло» и «ванна» ($-\Delta H = 4,8$, $-\Delta G = 1,8$ (CH_3), 6,5 и 1,5 (CH_2CH_3), 7,6 и 1,7 (C_6H_5), 4,5 и 0,4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) кДж/моль); преобладающей является форма «кресло».

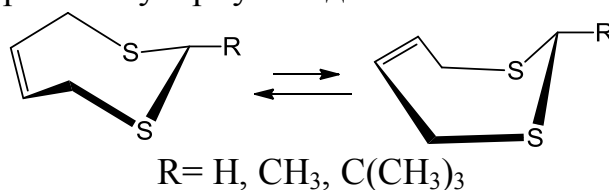


Также практически неизменной является энтальпия активации интерконверсии «кресло-е» – «ванна-е» (ΔH^\ddagger 55,3±1,8, 51,2±1,5, 55,4±2,6, 55,0±2,0 кДж/моль, соответственно). Изменение величин свободной энергии активации в этом ряду соединений (ΔG^\ddagger 41,7, 40,4, 36,8, 39,6 кДж/моль) несет информацию о вкладе в эти величины энтропийных составляющих, которые отражают искажение цикла в конформации «ванна».

Малая величина ΔH^\ddagger для 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена (42,1 кДж/моль) по сравнению с обсуждаемыми выше, объяснима тем, что заместитель у атома C^2 заметно влияет на геометрические параметры, характеризующие фрагмент $\text{S}-\text{C}^2-\text{S}$. Роль этого фрагмента иллюстрируют изменения активационных величин при замене атома углерода в положении 2 в 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептене на атом кремния. Так, барьер перехода «кресло» – «твист-ванна» в 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептене в 1,5 раза больше, чем для инверсии «кресло» – «кресло*» в 1,3-дитиа-2-Si-5,6-бензоциклогептене (42,1 и 28,9 кДж/моль, соответственно).

В ряду 2-замещенных 1,3-дитиа-циклогептенов (H , CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) должны проявляться те же стереодинамические свойства, что

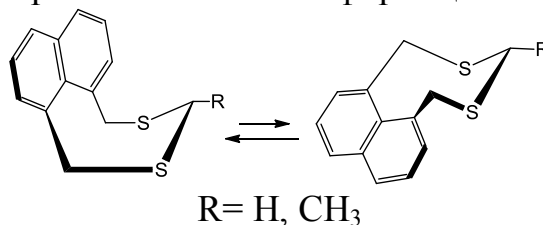
и для 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептенов, поскольку здесь также имеются лишь четыре связи между атомами, расположение которых определяет внутримолекулярную подвижность этих соединений.



Замена бензольного фрагмента в 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептене на этиленовый в 1,3-дитиа-циклогептене не изменяет конформационного состава. Неизменен этот состав и для соответствующих метилзамещенных соединений, хотя и наблюдается незначительное смещение равновесия в последнем случае в сторону конформера «ванна» ($-\Delta G_0 = 2,4$ кДж/моль) при сохранении энергетической предпочтительности формы кресло.

Разница в активационных характеристиках перехода «кресло» – «ванна» в 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептене и в 1,3-дитиа-циклогептене ($\Delta G^\ddagger = 35,2$ кДж/моль) объяснима также в рамках фрагментарного подхода. Если сравнивать барьеры вращения метальной группы в толуоле и 2-бутене (энергетический барьер увеличивается от 0 до 4 кДж/моль), можно ожидать, что на такую величину будут дестабилизированы основные состояния. Все это проявится в уменьшении величины энергетического барьера перехода «кресло» – «ванна». Так же, как и в случае 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена и его метилзамещенного ($\Delta \Delta G^\ddagger = 2,9$ кДж/моль), замещение протона у C² в 1,3-дитиа-циклогептене метальной группой приводит к увеличению величины ΔG^\ddagger на 6,5 кДж/моль.

При переходе от соединений, содержащих бензольный фрагмент, к соединениям с нафталиновым фрагментом происходит инвертирование энергий основных конформаций.



Замена ароматического фрагмента влияет на величины активационных параметров конверсии «ванна» – «кресло»: величины ΔH^\ddagger и ΔG^\ddagger увеличиваются, соответственно, на 8,2 и на 6,3 кДж/моль по сравнению с 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептеном. Монозамещение

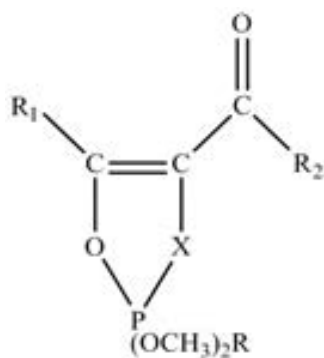
протона у атома C^3 метильной группой также приводит к увеличению энтальпии на величину 14,7 кДж/моль и свободной энергии активации на 7,3 кДж/моль.

4.4. Молекулярная динамика структур, включающих атомы P^V , Sb^V , Sn^{VI}

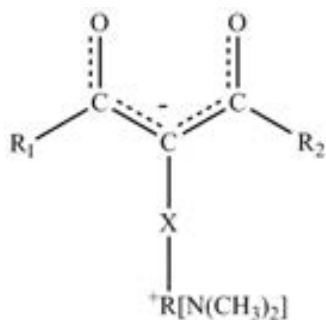
В данном цикле работ представлены только те результаты, которые получены нами впервые, либо те результаты, которые не находились в согласии с известными литературными данными.

4.4.1. Стереодинамика и таутомерия моноциклических фосфоранов

По данным одномерного ДЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P были изучены моноциклические фосфораны, содержащие 1,2-окса-, 1,3,2-диокса и 1,3,2-оксаазафосфа(P^V)-леновый циклы, биполярные ионы « Z_i », соответственно:



Соединения	R	R ₁	R ₂	X
	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CHCH ₃
	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CHC ₆ H ₅
	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ -N(CH ₃) ₂ -p
	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ -NO ₂ -p
	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CHCH ₃
	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CHC ₆ H ₅
	OCH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -N(CH ₃) ₂ -p
	OCH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -NO ₂ -p
	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O
	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	NC ₆ H ₅



Соединения	R ₁	R ₂	X
	CH ₃	CH ₃	CHCH ₃
	CH ₃	C ₆ H ₅	CHC ₆ H ₅
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	NC ₆ H ₅

А также тетракоординированные аналоги фосфоранов. В моноциклических фосфоранах происходят два обратимых процесса в разных диапазонах констант скорости. Это было известно из литературных источников для некоторых других фосфоранов, содержащих 1,3,2-оксафосфа (P^V)-леновый циклы. Поэтому возможно строгое раздельное описание этих процессов по данным ЯМР. Первый процесс – пермутационная изомеризация пентакоординированного фосфора – проявляется спектрально, как правило, при более низких температурах, чем второй, и относится к числу достаточно хорошо изученных (индикаторными являются группы у атома фосфора). Что касается второго процесса, идентифицируемого по спектру групп R₁, R₂ и у атома фосфора (при R₁≠R₂), то в литературе высказывались противоречивые суждения даже по простому вопросу, относящемуся к структуре компонентов равновесия [79а, 79б].

В серии наших работ [80 – 82] впервые было доказано, что в ряду исследованных соединений в растворе в спектрально обнаружимых количествах

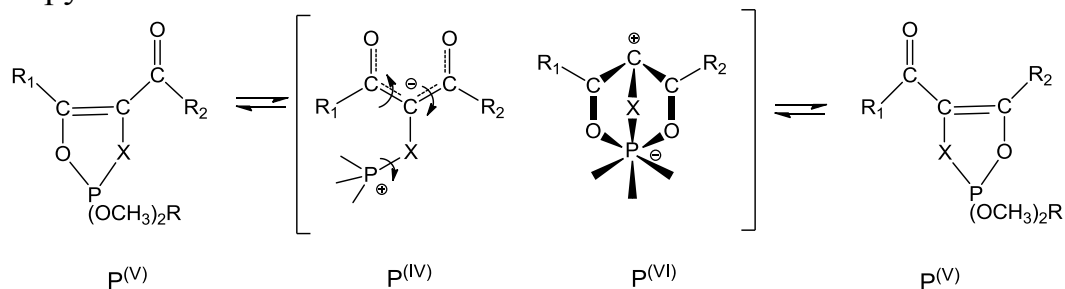


Рис. 4.7

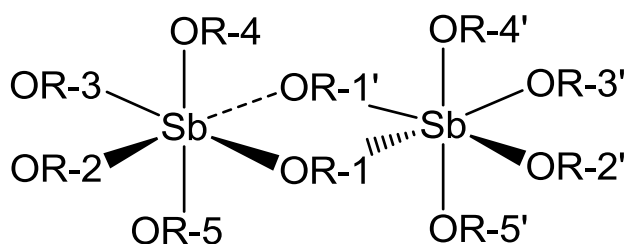
присутствует только фосфорановая структура, т.е. имеет место взаимный обмен Ph – Ph*. В ряду разноразмещенных соединений реализуется равновесие двух фосфорановых структур Ph₁ и Ph₂, где доминирующей является структура с бензоильной группой в положении 4 (обмен Ph₁ – Ph₂). В общем виде процесс можно представить, как изображено на рис. 4.7, где структура (P^{IV}) рассматривается как наиболее вероятный спектрально не проявляющийся интермедиат. Описываемый процесс можно классифицировать как таутомерный с фосфорсодержащим мигрантом, происходящий в две стадии: после разрыва циклической связи P–O образуется интермедиат P^{IV} (Zi, цвиттерион), в котором происходит согласованное заторможенное вращение отдельных фрагментов молекулы; далее кольцо замыкается по кислородному атому ацетил (бензоил)-ацетоновой системы.

Путем АПФЛ протонов метоксильных групп было показано, что стереодинамические превращения пентакоординированного остова фосфоранов могут быть описаны как псевдовращение Берри (ПБ). Изменения активационных параметров ПБ в ряду изученных соединений интерпретированы в рамках общепринятых представлений.

С целью обоснования схемы обмена и расширения интервала измеряемых констант скорости до 10⁵ с⁻¹ впервые нами была адаптирована методика T_{1ρ} для анализа быстрого в шкале ЯМР трехпозиционного обмена. А для описания медленного в шкале ЯМР обмена реализована селективная импульсная методика. В ее основу положены модифицированные нами уравнения спиновой динамики Соломона (J. Solomon) и Блумбергера (N. Bloembergen) и полученные зависимости времен продольной релаксации от констант скорости обмена.

4.4.2. Перегруппировки в димерах пентаалкоксисурьмы

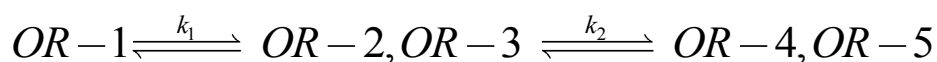
Ранее сообщалось, что в растворах тетракоординированных соединений типа $R_H^1 R_{S-H}^2 M$, где $M = P^V, As^V, Sb^V, Bi^V$; R^1, R^2 – органические радикалы, наблюдаются более сложные процессы химического обмена, чем просто псевдовращение: в зависимости от свойств центрального атома M возникает межмолекулярный обмен с образованием гексакоординированных



соединений типа $R_H^1 R_{S-H}^2 M$, где $M = P^V, As^V, Sb^V, Bi^V$; R^1, R^2 – органические радикалы, наблюдаются более сложные процессы химического обмена, чем просто псевдовращение:

структур с центральным атомом *M*. Однако приведенные в литературе активационные параметры были получены в рамках модели простого внутримолекулярного обмена. Например, соединение $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ в растворе при температуре $<193\text{K}$ существует в виде димера с гексакоординированным атомом сурьмы, а коллапс линий ЯМР мостиковых и концевых метоксигрупп был интерпретирован как результат псевдовращения в димерной структуре [83а]. Таким же образом были интерпретированы температурные зависимости в пентаметокси- и пентаэтоксипроизводных сурьмы [83б].

Нами впервые [84] было проведено отдельное описание процессов в системах, где константы скорости обмена, учитываемые формально при АПФЛ, не являются независимыми величинами. Рассмотрены вопросы, связанные с интерпретацией активационных и кинетических параметров на основе ЯМР ^1H исследований ряда пентаалкоксипроизводных сурьмы $(\text{SbR})_5$, где $\text{R} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, представляющих собой в растворе димеры с октаэдрическим расположением связей у атома сурьмы. Были рассмотрены наиболее вероятные, различимые спектрально варианты обмена. Совпадение рассчитанных спектров с наблюдаемыми во всем интервале изменяемых экспериментальных условий (температура, концентрация в двух растворителях) достигнуто для схемы перестановки:

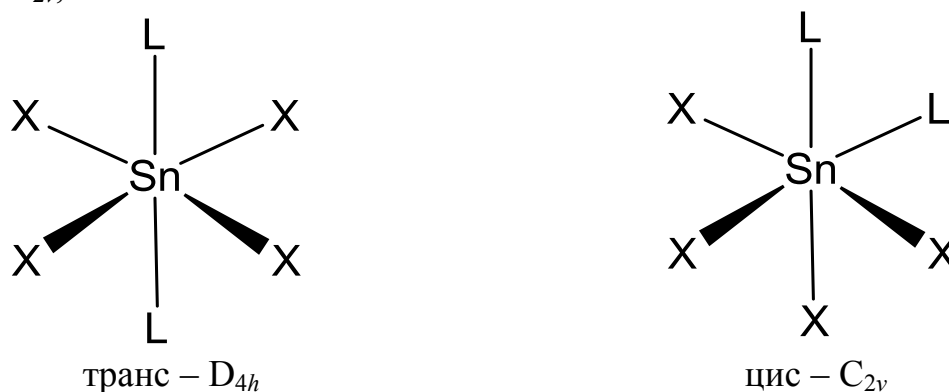


Эта схема предполагает образование интермедиата-мономера с пентакоординированной структурой D_{3h} , в которой происходит псевдовращение, характеризуемое константой скорости k_2 . Соответствующие величины энthalпии активации равны $\Delta H_1^\ddagger = 70,0, 76,0$ и $97,0$ для заместителей $\text{R} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, соответственно (в $\text{kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ с точностью $\pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$). Величина ΔH_1^\ddagger может быть отнесена к процессам последовательного разрыва – образования димерных мостиковых связей.

4.4.3. Динамика внутримолекулярных перегруппировок связей гексакоординированного атома олова в комплексах L_2SnCl_4

Нами впервые [85, 86а, б] проведено исследование влияния комплексообразования на константы магнитного экранирования и КССВ ядер ^{31}P и ^1H и динамики внутримолекулярных перегруппировок связей гексакоординированного атома олова в комплексах $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{P} = \text{O}]_2\text{SnX}_4$ ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{SCH}_3, \text{OCH}_3$,

$N(CH_3)_2$, $i-C_3H_7$, $n-C_3H_7$, $n-OC_4H_9$, $X = Cl, Br$). Показано, что комплексообразование ведет к уменьшению констант экранирования ядер ^{31}P и 1H и к увеличению всех КССВ J_{PH} , поскольку образование донорно-акцепторной связи между атомом кислорода связи $P=O$ и атомом олова приводит к смещению электронной плотности к кислороду связи $P=O$ и далее на центральный атом Sn. Для большинства изученных комплексов в растворах реализуются состояния с неэквивалентными значениями $\sigma(^1H)$, а в некоторых комплексах и $\sigma(^{31}P)$. Данная неэквивалентность обусловлена тем, что изученные комплексы существуют как смесь двух изомерных структур с локальной симметрией связей у центрального атома олова D_{4h} и C_{2v} , соответственно.



Величины $\Delta\nu_H$ (цис-транс) и относительной заселенности этих изомеров зависят как от концентрации комплекса в растворе, так и от влияния стерических и электронных факторов групп атомов, связанных с фосфором. Показано, что в ряде изученных комплексов при повышении температуры имеет место процесс внутримолекулярных перегруппировок связей шестикоординированного атома олова, ведущий к обмену между состояниями с симметрией D_{4h} и C_{2v} . Впервые определены параметры активации этого процесса в растворах.

4.5. Структура и динамика молекул в газах, жидкой (растворы) и твердой фазах

Исследования роли среды в ДЯМР эксперименте ведутся с самого начала зарождения метода, как, впрочем, и исследования влияния среды и температуры на различные магнитно-резонансные параметры. В этом нет ничего удивительного – метод ЯМР лишь инструмент для решения общей проблемы учета влияния среды на

протекание различных физико-химических процессов в жидкой фазе, а также на ход химических реакций.

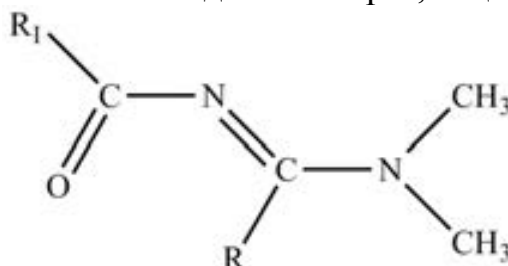
Уже в первых наших ДЯМР исследованиях конформационной динамики 1,3-диоксанов были обнаружены аномальные температурные зависимости ХС спектров этих соединений в растворах. Было установлено, что в интервале температур от 173К до 413К конформационные переходы отсутствуют. При температуре 423К и выше в образцах с добавками ТМС, раствора йода в CD₃OD, йодистого метила протекают процессы конфигурационной изомеризации: взаимопревращения цис-изомеров в транс-изомеры и транс-изомеров в цис-изомеры. В обоих случаях при высоких температурах устанавливается динамическое равновесие с преобладанием транс-изомера [7, 8]. В работе [87] было показано, что изменение барьеров активации, вероятно, обусловлено специфическим взаимодействием дипероксида ацетона с молекулами растворителя.

Были проведены многочисленные исследования влияния растворителя на термодинамические параметры равновесия и активационные параметры внутримолекулярных превращений для широкого класса соединений.

В ряду амидинов, содержащих ацильную группу у иминного азота,

R R ₁	H	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₅ H ₄ N-α	C ₅ H ₄ N-β	C ₅ H ₄ N-γ
CCl ₃	x	x	X	-	x	-
CF ₃	x	x	X	x	-	X
CHCl ₂	x	x	X	-	-	-
C ₆ H ₅	x	x	-	-	-	-

в растворе реализуется только один изомер E, S-цис:



Изомеризация Z, E наблюдалась только в соединении с R = H и R₁ = CHCl₂, однако уже при 313К в спектрах ЯМР наблюдали только одну форму, также E, S-цис.

Вращение ацильной группы не выявлено. Температурные изменения спектров ЯМР ¹H и ¹³C всех соединений были

интерпретированы как результат заторможенного вращения вокруг амидинной связи C-N(CH₃)₂ в условиях значительного влияния вида растворителя и концентрации на спектральные параметры. В качестве растворителей были использованы четыреххлористый углерод, хлороформ, тетрахлорэтан, бензол, пиридин, тетрафтордибромэтан.

Все активационные параметры обнаружили зависимость от свойств растворителя, весьма отличающуюся для различных соединений. Например, для соединения с R = H и R₁ = CCl₃ энтальпия активации практически неизменна (45 кДж·моль⁻¹), а изменения свободной энергии активации невелики (91 ÷ 96 кДж·моль⁻¹ при точности определения последней ±2 кДж·моль⁻¹), энтропия активации ΔS[‡] неизменна в пределах точности ±15 э.е. (Дж·моль⁻¹К⁻¹), но имеет большое отрицательное значение. В соединении с R = CH₃ и R₁ = CCl₃ свободная энергия, энтальпия и энтропия активации изменяются в интервале 67 ÷ 74, 43 ÷ 98, 74 ÷ 228, соответственно (в тех же единицах и при той же точности измерения). Большие величины интервалов изменений полученных активационных параметров (0 – 15 кДж·моль⁻¹ для ΔG[‡], 0 – 40 кДж·моль⁻¹ для ΔH[‡] и от -160 до +228 э.е. для ΔS[‡]) подтверждают качественные представления о структуре ассоциатов в растворе.

Барьеры вращения в N-ациламидинах обнаруживают такую же зависимость от свойств заместителя R при углеродном атоме амидиновой триады, какая наблюдается в соответствующих амидах. Эти результаты получены впервые и опубликованы в работах [88а – 88в].

Эффекты растворителя изучались нами и при исследовании стереодинамики в 1,3,2-гетероциклах, описанных выше, и их результаты содержатся в уже приведенных выше публикациях.

4.5.1. Псевдоэффекты растворителя в ДЯМР

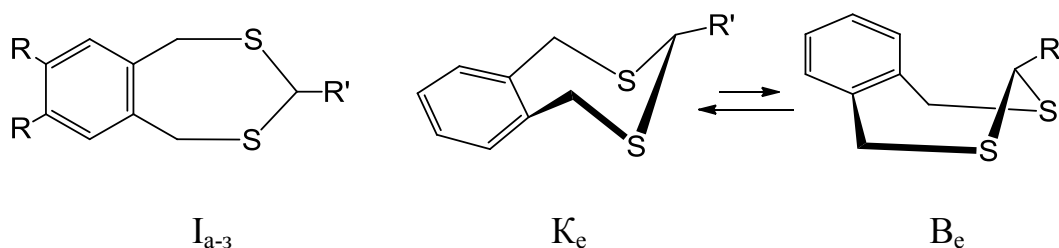
При теоретической оценке активационных параметров возникают две проблемы. Одна из них связана с тем, что структуры в переходном состоянии методами ЯМР не наблюдаются. Структура переходного состояния, как и пути переходов (координаты – маршруты реакции) со значительной долей вероятности могут быть определены из квантово-химических расчетов поверхностей потенциальной энергии (ППЭ). Другая проблема заключается в том, что время реорганизации сольватной оболочки τ много меньше, чем время жизни переходной структуры τ[‡], (τ << τ[‡]). Механизмы такой

перестройки сольватной оболочки известны, однако теоретическая оценка их вкладов весьма затруднена.

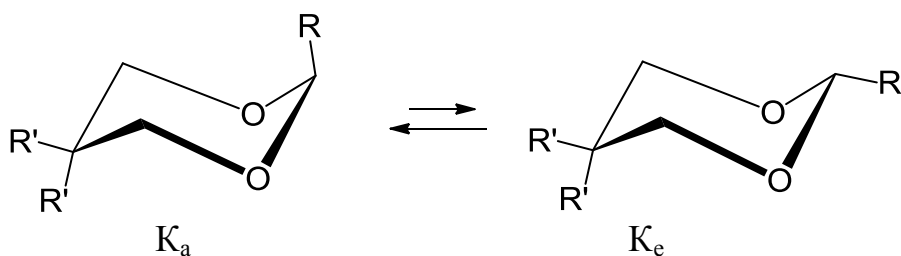
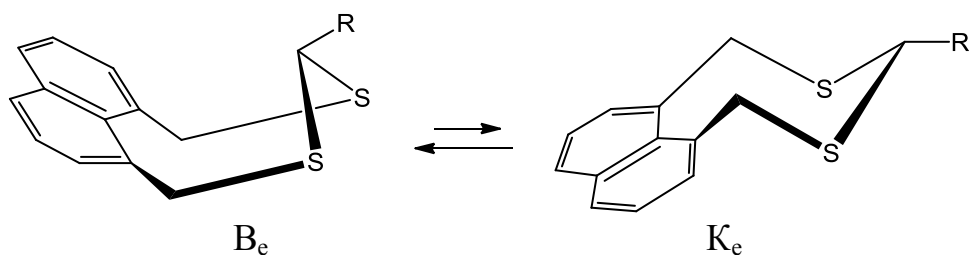
Не случайно при интерпретации экспериментальных данных обычно ограничиваются довольно грубыми приближениями, в частности, принимают, что выполняется условие $\tau \ll \tau^\ddagger$, т.е. «клеточные эффекты» не учитываются.

При анализе температурной эволюции константы равновесия $K(T)$ и константы скорости $k(T)$ химического обмена, извлекаемых из данных ЯМР эксперимента, принимается, что физико-химические характеристики раствора, такие как диэлектрическая проницаемость (ϵ), вязкость (η), в ходе эксперимента неизменны, и получаемые параметры $\Delta H_{\text{набл.}}$, $\Delta S_{\text{набл.}}$, $\Delta G_{\text{набл.}}$, параметры $\Delta H^\ddagger_{\text{набл.}}$, $\Delta S^\ddagger_{\text{набл.}}$ и $\Delta G^\ddagger_{\text{набл.}}$ – суть истинные величины. Однако известно, что обе величины (ϵ и η) являются температурно зависимыми. Поэтому нами проводились специальные исследования, целью которых было: – выяснить, каков реальный вклад температурной зависимости диэлектрической проницаемости в наблюдаемые термодинамические (равновесные и активационные) параметры; – имеет ли место качественное изменение конформационного равновесия при переходе из жидкой фазы в газовую фазу; – каков вклад температурной зависимости $\eta(T)$ в наблюдаемые активационные параметры. Результаты исследования опубликованы в серии работ [90 – 93] и обобщены в [94].

Для целей исследования были выбраны модельные алкилзамещенные соединения, в которых наблюдался двусторонний невзаимный обмен:



$R=H$, $R'=H$, CH_3 , CH_2CH_3 , $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$; $R=CH_3$, $R'=CH_3$, $C(CH_3)_3$, C_6H_5



В качестве растворителей были использованы стандартные растворители для температурных ЯМР экспериментов: сероуглерод, хлористый метилен- d_2 , ацетон- d_6 , метанол- d_6 , диметилформамид- d_7 , ацетонитрил- d_7 и толуол- d_8 . Для исследуемых соединений область медленного обмена была достаточно протяженной и позволяла определять необменную температурную зависимость ширины линий, ХС и КССВ.

Данные прецизионных экспериментов были обработаны так называемым методом двойной подгонки, ранее предложенным для случая взаимного обмена в отсутствие спин-спиновой связи [95]. В этом методе применяется подгонка наблюдаемых и смоделированных спектров с учетом температурной зависимости собственных магнитно-резонансных параметров (необменных).

Согласно электростатической модели, изменение энергии конформационного обмена определяется соотношением:

$$\Delta E_p = \Delta E_r - g(\chi). \quad (4.5)$$

Здесь ΔE_r – разность энергий конформаций в газовой фазе (модель изолированной молекулы), т.е. та величина, с которой сопоставляется разность энергий конформаций, рассчитанных методом квантовой химии или молекулярной механики. Вопрос заключался в том, насколько отличается величина $\Delta E_p (= \Delta H_{\text{набл.}})$ от $\Delta E_p (= \Delta H_{\text{истин.}})$ и соответствует ли $\Delta H_{\text{набл.}}$ в пределе $\varepsilon \rightarrow 1$ данным

эксперимента в газовой фазе? Методика оценки поправок к наблюдаемым значениям $\Delta H_{\text{набл.}}$, $\Delta S_{\text{набл.}}$ и $\Delta G_{\text{набл.}}$ приведена в [91]. Приведем лишь основные соотношения для теоретической оценки поправки на температурную зависимость диэлектрической проницаемости среды $\frac{d\varepsilon}{dT}$:

$$\Delta H_{\text{набл.}} = \Delta H_0 + \frac{\chi K}{1-l\chi} \left(1 + \frac{\chi}{1-l\chi} \frac{3T_0}{(\varepsilon-1)^2} \left| \frac{d\varepsilon}{dT} \right| \right), \quad (4.6)$$

$$\Delta S_{\text{набл.}} = \Delta S_0 + \frac{\chi K}{1-l\chi} \frac{\chi}{1-l\chi} \frac{3}{(\varepsilon-1)^2} \left| \frac{d\varepsilon}{dT} \right|, \quad (4.7)$$

полученные для случая электростатического взаимодействия в дипольном приближении, l – поляризуемость молекулы, $\chi = \varepsilon - \frac{1}{2\varepsilon + 1}$ – функция полярности, T_0 – среднее значение температуры в интервале измерений.

Вследствие компенсационного эффекта $\Delta G_{\text{набл.}} = \Delta G_0$.

Результаты этих исследований показали, что при надлежащей обработке данных прецизионных температурных исследований многие, так называемые, эффекты растворителя могут быть интерпретированы в рамках простых континуальных моделей. Отличия $\Delta H_{\text{набл.}}$ и ΔH_0 зависят от типа растворителя и вещества (при точности измерений $0,1 \div 0,2$ кДж/моль) и, как правило, находятся в пределах $1,5 \div 2$ кДж/моль. Величина $\Delta S_{\text{набл.}}$ пропорционально завышена. Прямые эксперименты для замещенных диоксанов в растворе и газовой фазе позволяют сделать заключение, что газовой фазе соответствует приближение $\varepsilon \rightarrow 1$.

Вклад эффектов среды в активационные параметры также имеется, их строгая оценка даже в рамках простой континуальной модели весьма затруднена, поскольку геометрия молекулы в переходном состоянии может быть определена лишь с той или иной степенью вероятности. Можно лишь говорить о величине псевдоэффектов порядка 2 кДж/моль, что сопоставимо с точностью определения ΔH^\ddagger в реальном прецизионном ДЯМР эксперименте. Для процессов в жидкой фазе скорости протекания реакции зависят не только от разности энергии в основном и переходном состояниях. Определяющим может оказаться диффузионное прохождение по пути реакции (по ППЭ). В таком случае трансмиссионный коэффициент χ связан с вязкостью среды η соотношением $\chi = \frac{D}{\eta}$ и, поскольку

$\eta = C(T) \exp\left(\frac{W}{KT}\right)$, где W – энергия активации теплового движения раствора, то:

$$\Delta G_{\text{набл.}}^{\ddagger} = RT \ln \eta + \Delta G_{\text{ист.}}^{\ddagger} - C \quad \text{и} \quad \Delta H_{\text{набл.}}^{\ddagger} = \Delta H_{\text{ист.}}^{\ddagger} + W. \quad (4.8)$$

Поправка к $\Delta G_{\text{набл.}}^{\ddagger}$ – это реальный вклад вязкости в величину ΔG^{\ddagger} , а поправки к $\Delta H_{\text{набл.}}^{\ddagger}$ следует рассматривать как псевдо – эффект, поскольку при определении активационных параметров из температурной эволюции $\ln k - T^{-1}$ температурная зависимость $\eta = \eta(T)$ не принимается во внимание [96].

4.5.2. Конформация стереонежестких молекул в молекулярных кристаллах

Нами проведен цикл исследований структуры различных классов соединений в порошкообразных образцах методом ЯМР ^{13}C с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом (^{13}C NMR CP/MAS) (органические кристаллы, жидкие кристаллы).

Интерес к этим исследованиям обусловлен простым обстоятельством: структуры, полученные методом РСА, принимаются в качестве канонических при интерпретации данных ЯМР в растворе. Такой прямой перенос для стереонежестких молекул вполне логичен, однако, как оказалось, не всегда правомерен в случае стереонежестких молекул. Такая задача была сформулирована и решена нами впервые [97, 98, 49].

В сильновязких растворах, расплавах и твердой фазе мультиплетная структура спектров ЯМР высокого разрешения, определяемая спин-гамильтонианом (1.1), исчезает вследствие уширений линий, обусловленных прямым диполь-дипольным взаимодействием ядерных спинов:

$$\hat{H}_D = \sum_{i < j} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{ij}^3} \cdot \frac{\mu_0}{8\pi} \cdot (3 \cos^2 \Theta_{ij} - 1) (3 I_{zi} S_{zi} - I_i S_j), \quad (4.9)$$

где γ_I, γ_S – гиромагнитные отношения спинов I, S ; μ_0 – магнитный дипольный момент, Θ – угол между направлением магнитного поля и радиус-вектором r_{ij} , соединяющим два ядра.

Для наблюдения спектров высокого разрешения в системе спинов со 100 % естественным содержанием магнитных изотопов используются методики ЯМР с вращением под магическим углом (HR MAS). В спектроскопии сильно разбавленных спинов, например ^{13}C , первый и последний сомножители пренебрежимо малы, а второй может быть усреднен до 0 вращением под магическим углом со

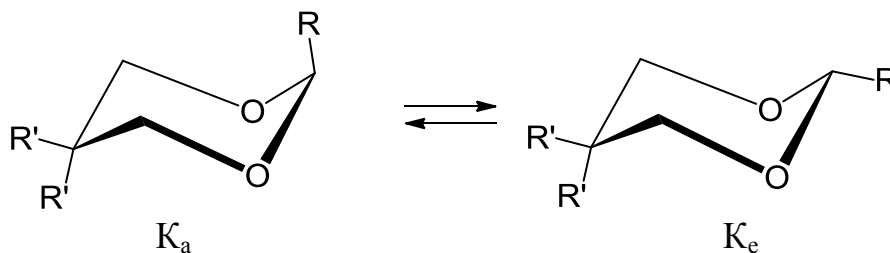
скоростью порядка $5 \div 10$ кГц. В таких случаях используется спектроскопия ^{13}C CP/MAS, основанная на усилении сигнала за счет эффектов кросс-поляризации (CP).

Для решения задачи были выбраны модельные гетероциклические соединения, конформационная динамика которых в растворе была исследована в условиях прецизионного ДЯМР ^1H и ^{13}C эксперимента.

В 1,5-дигидро-3,7,8-триметил-2,4-бензодитиепине конформационное равновесие строго следует правилу полярности: «кресло-е» – «ванна-е» равновесие с ростом полярности среды смещается в сторону более полярной формы «кресло-е». В молекулярном кристалле реализуется также форма «кресло-е», хотя из принципа максимальной упаковки ожидалась форма «ванна-е».

Во фталилсульфите конформационное равновесие «кресло-а» – «твист» форм сильно зависит от полярности растворителя. В растворе CS_2 доминирует форма «кресло-а», в полярном растворителе – «твист» форма, в расплаве доля кресловидной формы мала и следовало ожидать в молекулярном кристалле ту же форму, но наблюдается только форма «кресло».

Интригующими были данные для 2-этинил-5,5-диметил-1,3-диоксана, где в растворе присутствуют обе кресловидные формы:



В порошке (рис. 4.8) линии спектра ^{13}C соответствовали одной кресловидной форме. Однако наличие триплета, соответствующего гемдиметильной группе, не находило объяснения на качественном уровне. Интерпретация этих данных была дана в рамках специально разработанной методики квантово-химических расчетов структуры молекулярного кристалла и ХС ^{13}C и приведена в разделе 3.8.

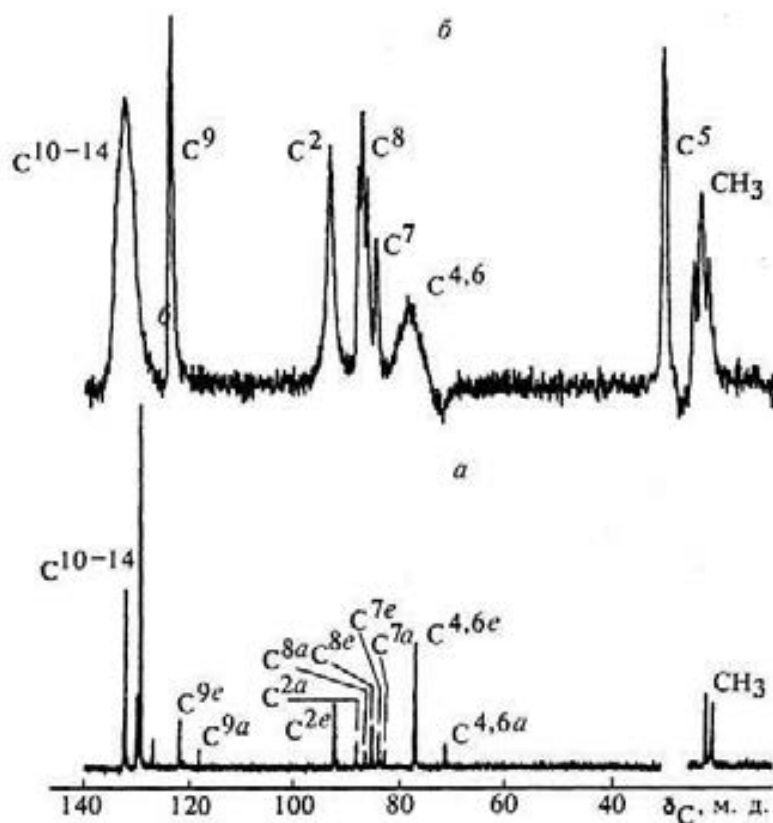


Рис. 4.8

Согласно расчетам в элементарной ячейке молекулярного кристалла реализуются две молекулы в «кресло-е» конформации (голова к голове), однако симметрия остова каждой молекулы несколько нарушается, что и отражается на ХС концевых метильных групп. Принцип максимальной упаковки при этом выполняется.

4.6. Развитие и использование методов двумерной обменной ЯМР спектроскопии для определения пространственного строения органических молекул в растворах

4.6.1. Оптимальный подход к определению межпротонных расстояний в молекулах

Результаты наших первых исследований с использованием двумерной ЯМР спектроскопии (2D NOESY) для установления схемы многопозиционного обмена и расчета констант скорости были обсуждены в разделе 4.1. Однако количественная двумерная обменная спектроскопия ЯМР была недостаточно адаптирована к исследованию структуры относительно малых молекул, подпадающих под условие быстрого движения ($\omega_0\tau_c \ll 1$; τ_c – время корреляции, ω_0 – резонансная

частота ядер). Нами был предложен способ получения количественной информации о расстояниях между протонами в малых органических молекулах по данным ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО).

2D NOESY эксперимент представляет собой последовательность трех 90° импульсов (рис. 4.9).

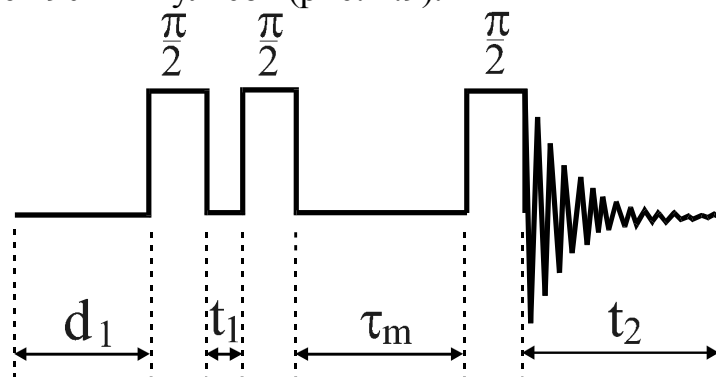


Рис. 4.9. Используемая импульсная последовательность эксперимента 2D NOESY

В работе [99a] описана зависимость матрицы значений интенсивности кросс-пиков в спектрах 2D NOESY от времени смешивания и констант скорости кросс-релаксации (ρ_{ii} и σ_{ij} – константы скорости продольной и кросс-релаксации).

С использованием приближения начальной скорости при достаточно малых значениях времени смешивания τ_m получено аналитическое выражение, связывающее интегральные интенсивности диагональных пиков a_{ij} ($i=j$), кросс-пиков a_{ij} ($i \neq j$) и констант скорости кросс-релаксации σ_{ij} :

$$\frac{a_{ij}(\tau_m)}{a_{jj}(\tau_m)} + \frac{a_{ji}(\tau_m)}{a_{ii}(\tau_m)} \approx -2\sigma_{ij}\tau_m. \quad (4.10)$$

Экспериментальные значения суммы отношений кросс-пика к диагональному пику, полученных при различных значениях времени смешивания, согласно выражению (4.10), можно легко аппроксимировать линейной зависимостью функции в левой части уравнения от времени смешивания, при этом тангенс угла наклона зависимости будет пропорционален значению константы скорости кросс-релаксации для данной пары протонов.

Если одно из значений расстояния между протонами известно, то из отношения констант скорости кросс-релаксации можно оценить

другое значение:

$$r_{ij} = r_k \left(\frac{\sigma_k}{\sigma_{ij}} \right)^{\frac{1}{6}}, \quad (4.11)$$

где σ_k – константа скорости кросс-релаксации для калибровочной пары протонов, а r_k – расстояние между калибровочными протонами.

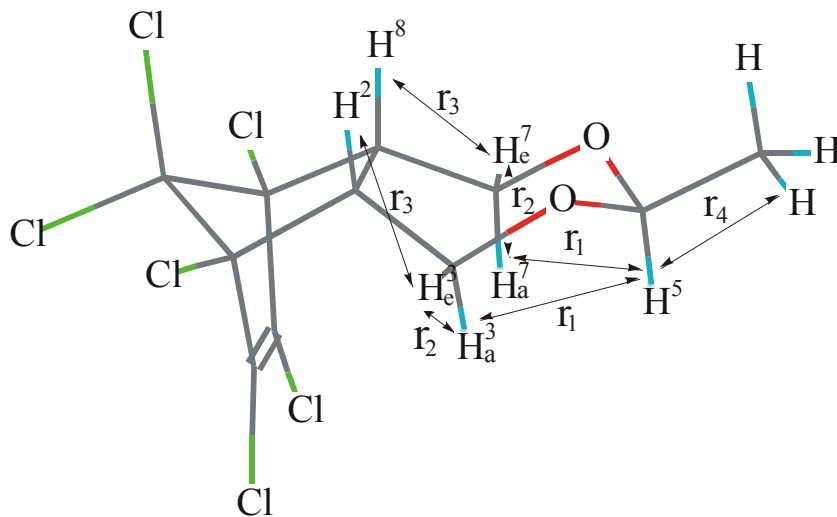


Рис. 4.10. Структурная формула модельного соединения

Рассмотрено приложение предложенного нами подхода для определения межпротонных расстояний в метилзамещенном – гексахлор-4,6-диоксатрицикло-додека-10-ене (рис. 4.10), для которого наблюдается только один конформер. Константы скорости кросс-релаксации для различных пар протонов измерялись экспериментально из 2D NOESY спектров, а время корреляции молекулярного движения для всех протонов в пределах одной молекулы принималось одинаковым.

Идея нашего подхода состояла в нахождении отношения интегральной интенсивности кросс-пика к интенсивности диагонального пика (4.10). Отметим, что это отношение (4.10) не зависит от времени спин-решеточной релаксации для случая, когда времена T_1 для взаимодействующих протонов одинаковы. В результате проведенных исследований было показано, что наименьшие ошибки в измерениях межпротонных расстояний получены для случая, когда производится нормировка кросс-пиков на диагональные пики [100 – 102].

Предложенный подход использовался нами впервые при определении межпротонных расстояний и, соответственно,

пространственной структуры многочисленных каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов (рис. 4.11) и димерных соединений на их основе в растворах.

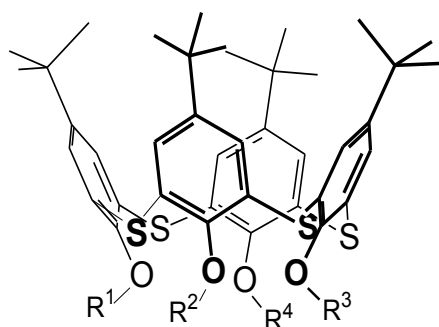


Рис. 4.11. Структурная формула соединений ряда тиакаликс[4]аренов

4.6.2. Разделение вкладов кросс-релаксации и химического обмена в 2D NOESY спектрах для системы двух спинов в отсутствие и при наличии скалярного спин-спинового взаимодействия

Зачастую исследования медленных в шкале ЯМР химических обменных процессов в органических соединениях методом двумерной спектроскопии ЯМР бывают затруднены из-за сильного ядерного эффекта Оверхаузера между магнитными ядрами, участвующими в обменном процессе. Это происходит в тех случаях, когда величины интегральных интенсивностей кросс-пиков 2D NOESY спектров одновременно содержат вклады как от химического обмена, так и от кросс-релаксации.

Нами получено выражение, связывающее скорость кросс-релаксации, константу скорости обмена и интегральные интенсивности кросс- и диагональных пиков в 2D NOESY спектрах для системы двух спинов в отсутствие скалярного спин-спинового взаимодействия между ними [103].

В работах [99а, 99б] получены соотношения, связывающие интегральные интенсивности диагональных и кросс-пиков и константы скорости химического обмена между ядрами А и В (k_{AB}), скорости кросс-релаксации (R_{AB}) и скорости спин-решеточной релаксации ($R_1^{A(B)}$).

На основании этих соотношений получается достаточно простое выражение, не зависящее от релаксационного члена и связывающее константу скорости химического обмена k_{AB} , скорость кросс-релаксации R_{AB} и интегральные интенсивности кросс- и диагональных пиков:

$$R_{AB} - k_{AB} = (1/2 \tau_m) \ln[(1 - F)/(1 + F)], \quad (4.12)$$

где F – отношение интегральных интенсивностей кросс-пиков к интенсивностям диагональных сигналов.

Таким образом, интегрирование пиков в 2D NOESY спектрах даст композицию скоростей кросс-релаксации и обмена, которую следует разложить, чтобы получить надлежащие индивидуальные скорости. Для этих целей может быть использовано различие в температурных зависимостях этих скоростей.

В простейшем случае изотропного вращения сферической молекулы скорость кросс-релаксации между ядрами (R_{AB}) определяется как:

$$R_{AB} \sim q\tau_c \sim (8\pi a^3 \eta / k_B T) * \exp(E_a/RT), \quad (4.13)$$

где τ_c – время корреляции и E_a – энергия активации молекулярного движения; a – радиус сферы, которую занимает частица, η – вязкость раствора, k_B – константа Больцмана, а q определяется выражением:

$$q = (1/10)\gamma^4 (h/2\pi)^2 r^{-6}(\mu_0/4\pi)^2,$$

в которое входят: γ – гиромагнитное отношение, h – постоянная Планка, r – расстояние между ядрами А и В, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума. С другой стороны, зависимость константы скорости обменного процесса от температуры определяется выражением (4.2). Как следует из выражений (4.2) и (4.13), в небольшом температурном диапазоне зависимости $\ln(R_{AB})$ от $1/T$ и $\ln(k_{AB})$ от $1/T$ линейны. Следовательно, если в 2D NOESY экспериментах интегральная интенсивность определяется лишь кросс-релаксацией, то, исходя из выражения (4.13), меняя температуру, мы должны получить линейную зависимость $\ln(R_{AB})$ от $1/T$. В случае, когда обменный процесс и внутримолекулярная кросс-релаксация могут иметь вклад в одни и те же кросс-пики, в 2D NOESY спектрах зависимость $\ln[R_{AB} - k_{AB}]$ от $1/T$ будет более сложной и представляет собой суперпозицию двух зависимостей.

В качестве примера здесь приведено приложение предложенного подхода к анализу обменных процессов, протекающих в молекулярной системе: димер тетратолилмочевины каликс[4]арена тетрапентилового эфира и молекула «гостя» – бензол-d₆ в растворе бензола (рис. 4.12); принято, что молекула каликс[4]арена существует в конформации «конус» [104]. Интенсивность кросс-пиков между ароматическими протонами **a** и **A** может определяться как кросс-релаксацией, существующей внутри этой спиновой системы, так и медленным химическим обменом между этими протонами в результате изменения направления С=О группы в случае осуществления вращения вокруг Ph – NHC(O)-связи. Зависимость

$\ln[R_{AB} - k_{AB}]$ от $1/T$, полученная при анализе изменений интегральных интенсивностей кросс-пиков между **a** и **A** протонами для исследованной системы при изменении температуры раствора от 298К до 343К, представлена на рис. 4.13. В области температур 298 – 318К изменение интенсивностей кросс-пиков в основном определяются механизмом кросс-релаксации.

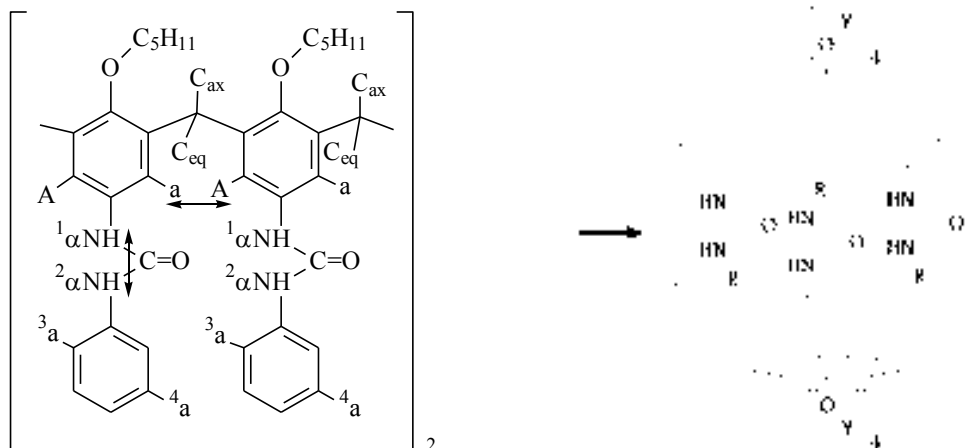


Рис. 4.12. Фрагмент и структура димера тетратолилмочевины каликс[4]арена тетрапентилового эфира

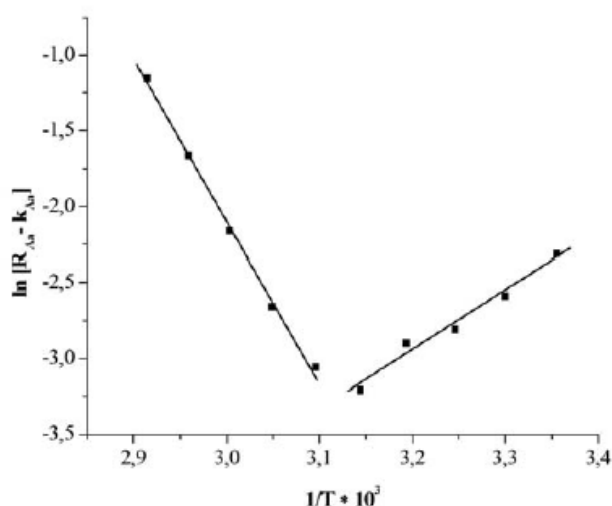


Рис. 4.13. Зависимость $\ln[R_{AB} - k_{AB}]$ от $1/T$, полученная при анализе изменений интегральных интенсивностей кросс-пиков между **a** и **A** протонами при изменении температуры раствора от 298К до 343К

В диапазоне температур 323 – 343 К зависимость $\ln[R_{AB} - k_{AB}]$ от $1/T$ определяется как механизмом кросс-релаксации, так и процессом вращения вокруг Ph–NHС(О)-связи. Зависимость изменений интенсивностей кросс-пиков между $^1\alpha\text{NH}$ и $^2\alpha\text{NH}$ протонами в диапазоне температур от 298К до 343К линейна и может

быть объяснена изменением вязкости раствора (скорости кросс-релаксации). Анализ интегральных интенсивностей пиков в 2D NOESY спектре показал, что трисульфид 4H, 8H-нафто[1,8-ef]1,2,3-тритиоцина существует в растворе в конформациях «кресло» и «ванна» (рис. 4.14), и соотношение (4.12) применимо для описания химического обмена двух слабосвязанных магнитных ядер.

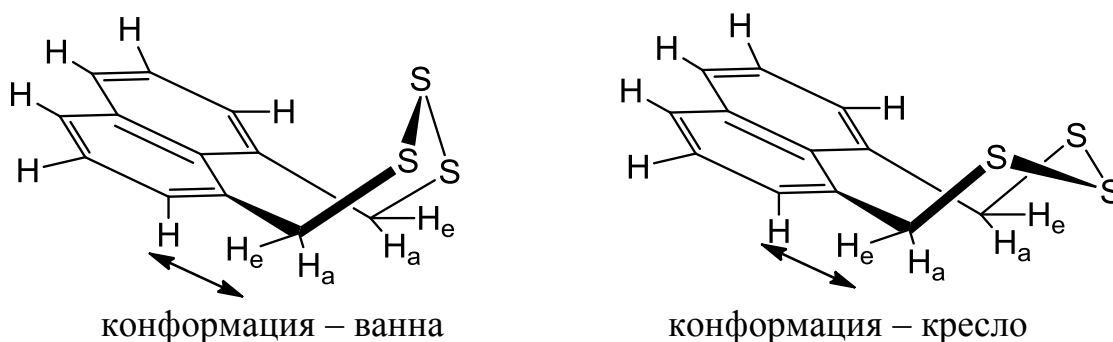


Рис. 4.14

Таким образом, в работах этого цикла были:

- впервые выявлены границы корректного описания процессов химического обмена в рамках метода ДЯМР;
- обнаружены и количественно описаны новые молекулярные перегруппировки;
- впервые, независимо и одновременно описаны многочисленные процессы молекулярных перегруппировок и получен обширный массив данных, их характеризующих;
- разработана методика определения геометрии молекул в рамках метода 2D NOESY. Эти результаты позволили выдвинуться в число лидеров в отечественной ДЯМР спектроскопии и перейти к исследованию сложных молекулярных систем.

4.7. Исследование наноразмерных соединений медиико-биологического назначения

4.7.1. Использование остаточного диполь-дипольного взаимодействия в ЯМР исследованиях пространственного строения наноразмерных соединений

В этом разделе представлен подход, в основе которого лежит анализ остаточного диполь-дипольного взаимодействия (residual dipolar couplings, RDC) между магнитными ядрами ^{13}C и ^1H ,

разделенными одной химической связью ($^1D_{CH}$), впервые описанный в работе [105a], его развитие и приложение к определению конформаций органических молекул, частично ориентированных в лиотропных жидкокристаллических системах. Подход был использован для решения структурных задач, где описанные выше методики оказались не эффективными.

Для пары магнитных ядер ^{13}C и 1H в наблюдаемую константу спин-спинового взаимодействия могут давать вклады как косвенное, так и прямое диполь-дипольное взаимодействие ($^1J_{CH} + ^1D_{CH}$). Прямые КССВ для пары магнитных ядер молекул, растворенных в лиотропной жидкокристаллической среде ($^1J_{CH} + ^1D_{CH}$) и изотропном растворителе ($^1J_{CH}$), можно определять методом ЯМР ^{13}C спектроскопии в отсутствие радиочастотной развязки от протонов. С целью расширения области применения данной методики нами предложено использовать 2H ЯМР спектроскопию для определения границ существования магнитно-ориентированной ламеллярной L_α -фазы в координатах температура – концентрация мицеллообразующих соединений, принимая за основу квадрупольное расщепление ЯМР сигналов 2H дейтерированной воды.

В частности, были определены границы ламеллярной L_α -фазы *n*-алкил-поли(этилен)гликоля в воде для лиотропных жидкокристаллических систем на основе C_nE_m (C_n -число атомов углерода в углеводородной цепи, а E_m число гликольных фрагментов) – октанол и вода.

Также была предложена и изучена лиотропная жидкокристаллическая система *n*-алкил-поли(этилен)гликоль ($C_{12}E_5$), диметилсульфоксид и вода, которая может быть использована для частичного ориентирования нерастворимых (или плохо растворимых) в воде органических или биоорганических молекул [105б].

Для апробации указанной методики в качестве модельных соединений были использованы два стереоизомера тиакаликс[4]аренов: (конформация конус) и (конформация 1,3-альтернат) [106].

4.7.2. Структура олигопептидов в растворе и в комплексе с модельными мембранами

Белки или протеины играют исключительно важную роль в живой природе. Каждый белок обладает свойственной только ему пространственной структурой, и именно это определяет его свойства. При исследовании особенностей пространственной структуры и функций протеинов в ряде случаев оказывается полезным

использовать их короткие фрагменты – олигопептиды. Известно, что большая часть биохимических процессов протекает на поверхности мембраны клетки. Описание пространственного строения комплекса олигопептид – поверхность мембраны, равно как и строения олигопептида в комплексе, позволяет достигнуть понимания механизмов протекающих на поверхности клеток биохимических процессов.

Протеины могут взаимодействовать с мембраной клетки преимущественно двумя способами: проникать сквозь бислой (интегральные мембранные белки) или образовывать комплекс с поверхностью бислоя (периферийные или внешние мембранные белки). Хорошей моделью мембранной поверхности и подходящей для структурных исследований методом ЯМР спектроскопии являются мицеллы и мицеллярные комплексы. Известно, что ПАВ образуются амфифильными молекулами, обладающими гидрофобными и гидрофильными участками. Кроме фосфолипидов, формирующих в водных средах бислой или мультибислой, существуют и другие органические соединения, образующие мицеллы, находящиеся в быстром обмене с мономерными структурами. Критическая концентрация мицеллообразования ПАВ является концентрацией ПАВ в растворе, при которой в системе образуются в заметных количествах устойчивые мицеллы. Полярная группа мицелл ПАВ веществ в водной среде расположена на оболочке мицеллы, которая является гидрофильной, а центральная часть мицеллы является гидрофобной (рис. 4.15).

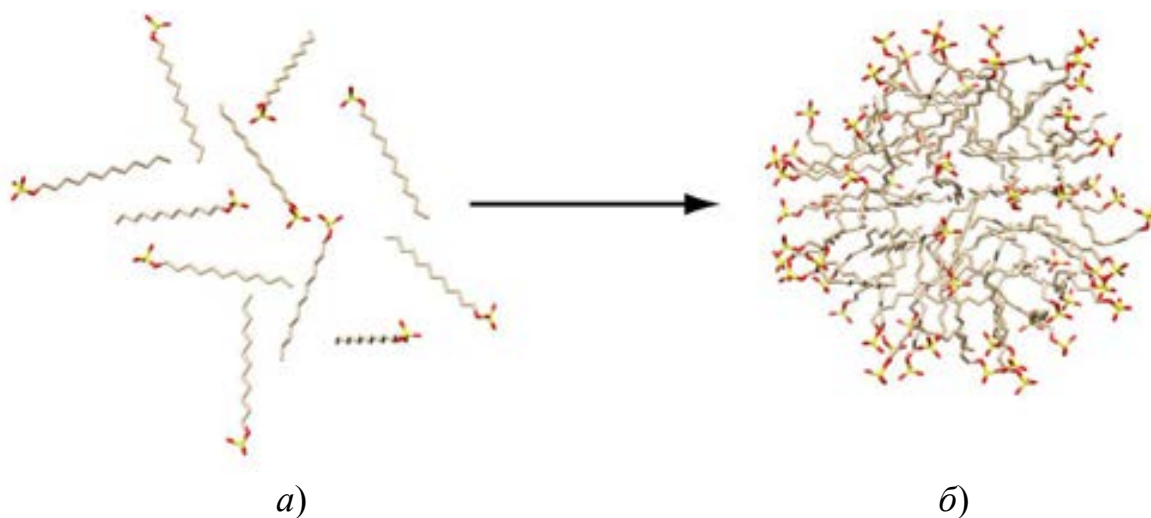


Рис. 4.15. Додецилсульфат натрия: *а)* в мономерной форме, *б)* в мицеллярной форме

В водном растворе мицеллы ведут себя как глобулярные белки, содержащие от 60 мономерных молекул, при этом частицы такого размера имеют относительно небольшое вращательное время корреляции ($\tau_c \sim 5 \times 10^{-8}$ с). Интересным, с точки зрения ЯМР спектроскопии, является то обстоятельство, что при связывании протеина с мицеллами образуется комплекс протеин-мицелла, молекулярная масса которого становится больше, чем у несвязанного протеина, что может перевести протеин из разряда малых молекул, подпадающих под условие быстрого обмена, в разряд молекул, подпадающих под условие медленного обмена (рис. 4.16). Последнее обстоятельство позволяет использовать спектроскопию ЯМР NOESY при решении структурных задач и для небольших по количеству аминокислотных остатков протеинов.

Нами установлено пространственное строение ряда олигопептидов с использованием вышеописанного метода. На начальном этапе это были простейшие олигопептиды, а именно, дипептид Glu-Trp, являющийся основной составляющей лекарственного средства; трипептиды Gly-Gly-Gly, Gly-Gly-His, Gly-Gly-Tyr, Glu-Cys-Gly, которые используются в качестве лигандов в комплексах с Cu (II) и применяются в качестве моделей активных центров ферментов; тетрапептид nAc-Ser-Phe-Val-Gly-OMe – модельное соединение для исследования межмолекулярных взаимодействий пептидов с растворителями.

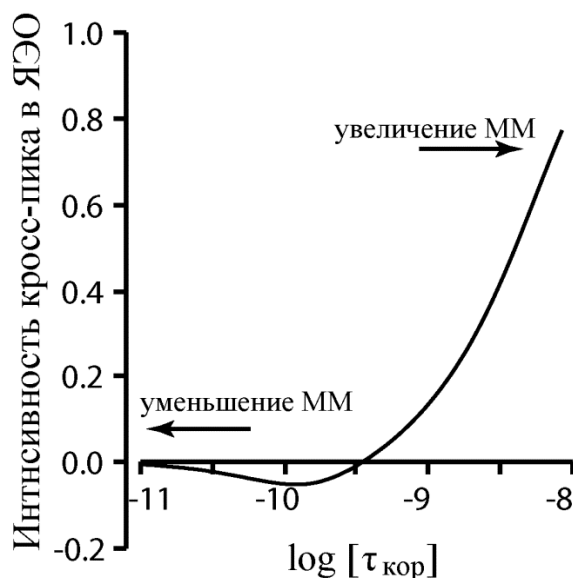


Рис. 4.16. Зависимость ЯЭО от времени корреляции для пептида, содержащего 20 аминокислотных остатков, полученная на спектрометре с частотой 500 МГц; время корреляции ~ 1 нс. ($\log \tau_{\text{корр}} = -9$)

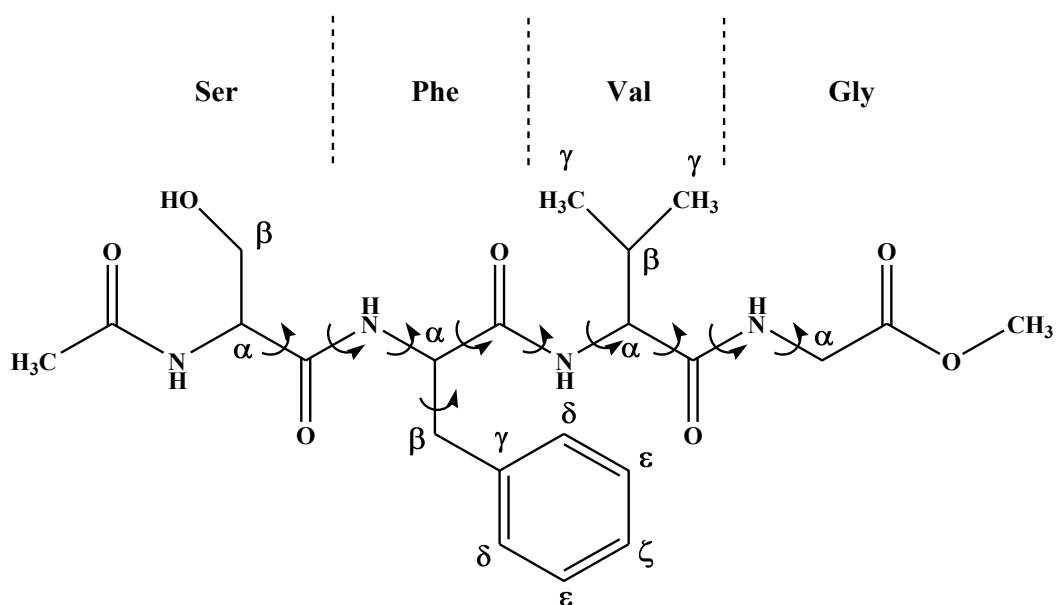


Рис. 4.17. Структурная формула тетрапептида
nAc-Ser-Phe-Val-Gly-OMe

Общий алгоритм использования остаточных констант спин-спинового взаимодействия для определения пространственного строения олигопептидов представлен на примере тетрапептида nAc-Ser-Phe-Val-Gly-OMe (рис. 4.17). Начальная стадия исследований заключалась в анализе ^1H и ^{13}C ЯМР спектров олигопептидов в водном растворе, а также ЯМР ^{13}C спектров в лиотропной среде, находящейся в ламеллярной фазе (рис. 4.18).

Далее проводились расчеты теплоты образования молекул в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Полученные структуры рассматривались в качестве исходных при дальнейшем анализе величин $^1D_{\text{CH}}$. Величины диполь-дипольного взаимодействия ($^1D_{\text{CH}}$) определяли из разности наблюдаемых КССВ ($^1J_{\text{CH}} + ^1D_{\text{CH}}$) для магнитных ядер молекул, растворенных в лиотропных жидкокристаллических средах и изотропном растворителе.

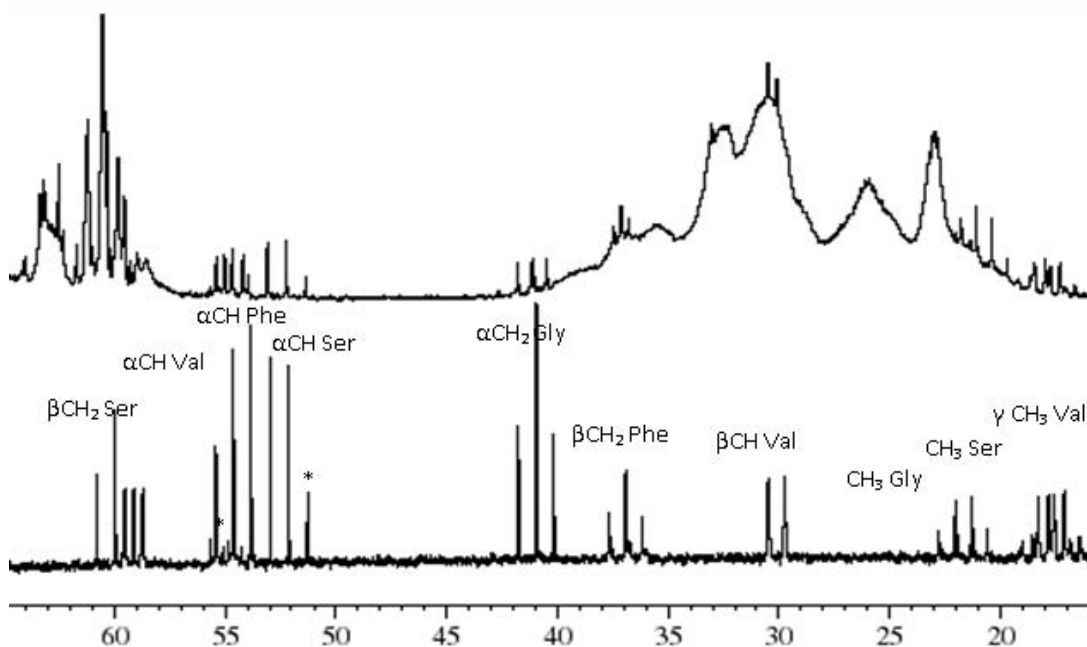


Рис. 4.18. Фрагмент ЯМР ^{13}C (176 МГц) спектра тетрапептида nAc-Ser-Phe-Val-Gly-OMe в растворе D_2O (внизу) (значком (*) отмечены сигналы примеси) и в среде C_{12}E_5 , гексанол и вода (ламеллярная фаза) (вверху) при 298К

Расчеты по программе MODULE с использованием в качестве начальных данных координат атомов олигопептидов, определенных методом РМЗ и экспериментальных величин $^1\text{D}_{\text{CH}}$, напрямую не давали корреляции между наблюдаемыми и рассчитанными значениями $^1\text{D}_{\text{CH}}$ (рис 4.19, слева) во всех случаях, т.е. давали информацию лишь о первичной (исходной) структуре. Последующая процедура оптимизации путем поворота фрагментов молекулы вокруг отдельных связей (см. рис. 4.18) позволяла выбрать ту конформацию, для которой наблюдались линейные корреляции между наблюдаемыми и рассчитанными величинами $^1\text{D}_{\text{CH}}$ (рис. 4.19, справа).

В наших ранних публикациях приведены структурные данные для триглицина [107а], глутатиона [107б] и тетрапептида nAc-Ser-Phe-Val-Gly-OMe [107в]. Наиболее важные результаты последующих исследований олигопептидов опубликованы в работах [108а – в], [109а – в].

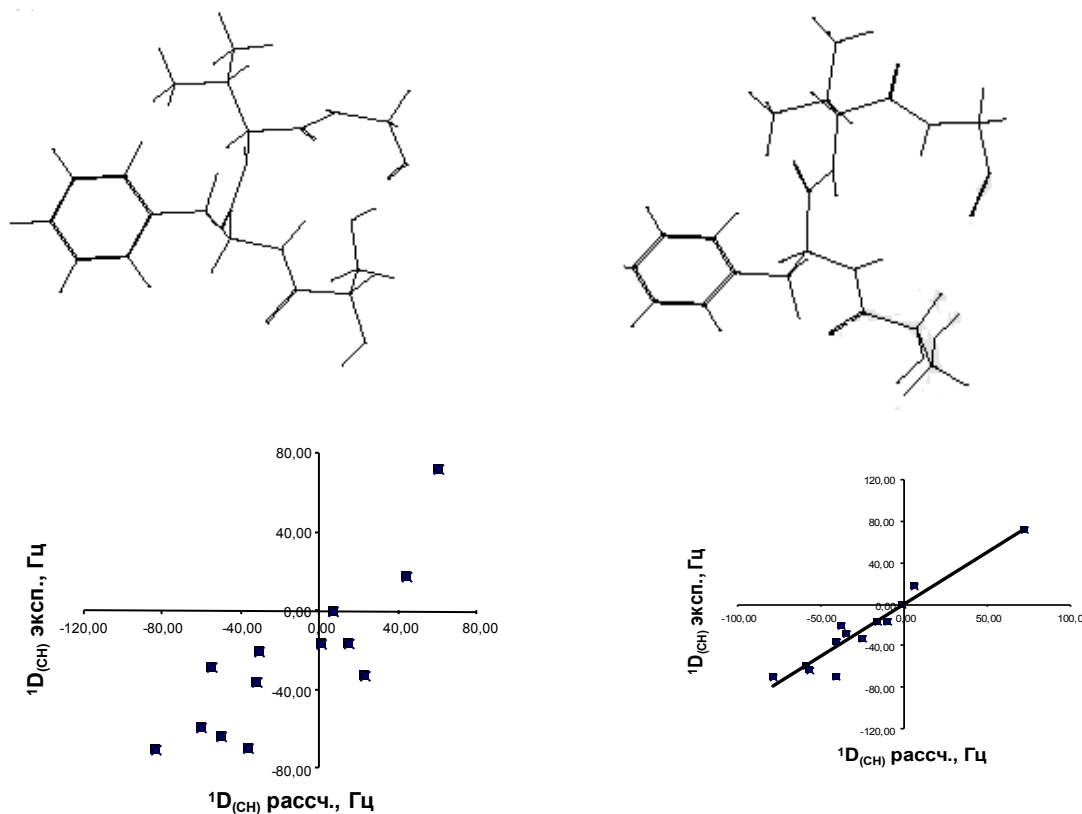


Рис. 4.19. Соотношения между наблюдаемыми величинами $^1D_{CH}$ для тетрапептида nAc-Ser-Phe-Val-Gly-OMe, растворенного в лиотропной жидкокристаллической среде, и значениями величин $^1D_{CH}$ в конформации, полученной в результате расчета по программе MODULE: до (слева) и после процедуры оптимизации пространственной структуры (справа)

В одной из последних публикаций [109a] сообщается об исследовании ВИЧ усиливающего гептапептида EILNHMK, входящего в состав пептида PAP₂₄₈₋₂₈₆ (prostatic acid phosphatase), состоящего из 39 аминокислотных остатков. Он продуцируется простатой и содержится в сперме. Пептид формирует амилоидоподобные фибриллы, образующие волокна вблизи клеточной мембраны и играющие определенную роль в оплодотворении. Центральным фрагментом PAP₂₄₈₋₂₈₆ является гептапептид EILNHMK, вследствие чего можно предположить, что изучение взаимодействия гептапептида с клеточной мембраной может быть полезным для понимания механизма активности данного пептида в целом.

Было определено пространственное строение этого гептапептида (EILNHMK) в растворе и в комплексе с моделью биологической мембраны на основе додецилсульфата натрия (рис. 4.20).

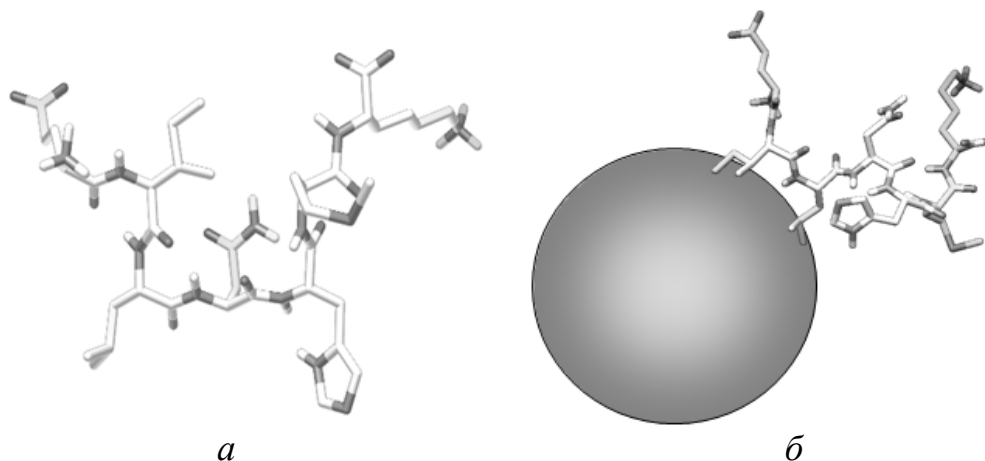


Рис. 4.20. Пространственное строение EILNHMK: *а*) в растворе; *б*) в комплексе с синтетической моделью поверхности мембраны клетки

В работах [109б, в] определена структура альцгеймеровских бета-амилоидов с нативным содержанием изотопов в растворе и в комплексе с модельными мембранами. Принято считать, что болезнь Альцгеймера (сенильная деменция альцгеймеровского типа) – неизлечимое нейродегенеративное заболевание, характеризующееся накоплением β -амилоидных бляшек и нейрофибриллярных клубков в тканях головного мозга. Бляшки состоят из фибрилл, образованных в результате агрегации малых пептидов, состоящих из 39 – 43 аминокислотных остатков, именуемых амилоидными $A\beta$ -пептидами. Эти пептиды являются продуктом ферментативного расщепления более крупного белка-предшественника амилоида (БПА).

Нейротоксичное действие альцгеймеровских амилоидных пептидов проявляется в результате их взаимодействия с клеточной мембраной. Поэтому установление пространственного строения комплекса бета-амилоид – мембрана, так же как и β -амилоида в растворе, позволит подойти к пониманию механизмов процессов, протекающих на поверхности клеток, что может дать возможность поиска лекарственных препаратов, ингибирующих образование сенильных бляшек.

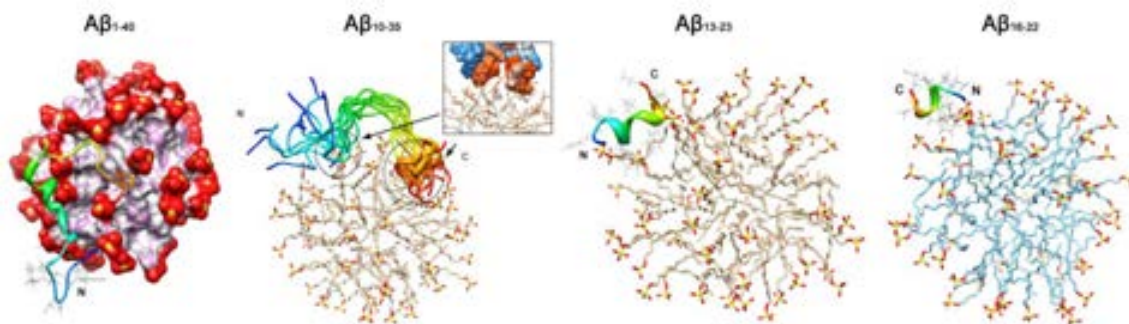


Рис. 4. 21. Строение комплексов «пептид – мицелла», определенное с помощью 2D гомо- и гетерокорреляционных экспериментов ЯМР для бета-амилоидов $A\beta_{1-40}$, $A\beta_{10-35}$, $A\beta_{13-23}$, $A\beta_{16-22}$

Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовался подход, основанный на совместном использовании 1H - 1H TOCSY и 1H - 1H NOESY методик.

Для бета-амилоидов $A\beta_{1-40}$, $A\beta_{10-35}$, $A\beta_{13-23}$, $A\beta_{16-22}$ в растворах с помощью 1H - 1H NOESY экспериментов и подхода, основанного на анализе остаточного диполь-дипольного взаимодействия, было установлено их пространственное строение.

Мицеллы ДСН были использованы для моделирования поведения протеинов на биологических мембранах для небольших гидрофобных протеинов, которые образуют комплексы, связываясь непосредственно с мицеллой ДСН. На основе 1H - 1H NOESY экспериментов и расчетов методом молекулярной динамики, было получено пространственное строение бета-амилоидов $A\beta_{1-40}$, $A\beta_{10-35}$, $A\beta_{13-23}$, $A\beta_{16-22}$ в комплексе с мицеллами ДСН, причем в этом случае для $A\beta_{1-40}$, $A\beta_{13-23}$ и $A\beta_{16-22}$ наблюдалась вторичная структура в виде 3_{10} спирали. Установлено, что процесс комплексообразования бета-амилоидов с мицеллой происходит посредством аминокислотных остатков L17, F19, F20 и G29-M35.

4.7.3. Изучение других объектов медико-биологического назначения

В работе [110a] осуществлено прямое наблюдение образования комплекса: холестерин – модель биологической мембраны. Холестерин (холестерол), «холестериновый каркас» представляет собой основу клеточной мембраны, регулирует ее проницаемость и активность мембранных ферментов, определяет «выживаемость» клетки, образование новых клеток при их делении, то есть играет

ключевую роль в биосинтезе и метаболизме клетки, следовательно, и в обеспечении жизнедеятельности организма.

Собственно, пространственное строение холестерина в растворе отвечает его химической структуре, поэтому интерес представляло наблюдение образования комплекса: холестерин – модель биологической мембраны методами ЯМР спектроскопии. Хорошей моделью мембранной поверхности, подходящей для структурных исследований методом ЯМР спектроскопии, являются мицеллы. В качестве модели биологической мембраны нами был выбран додецилсульфат натрия (ДСН, здесь и далее). В отличие от фосфолипидов, которые формируют бислои и мультислои в водных растворах, молекулы додецилсульфата натрия в растворах способны формировать мицеллы – относительно небольшие агрегаты сферической формы, распределенные по всему раствору. Наличие комплекса между холестерином и мицеллами, образованными молекулами ДСН, устанавливалось с помощью одномерных селективных NOESY экспериментов [110а, б].

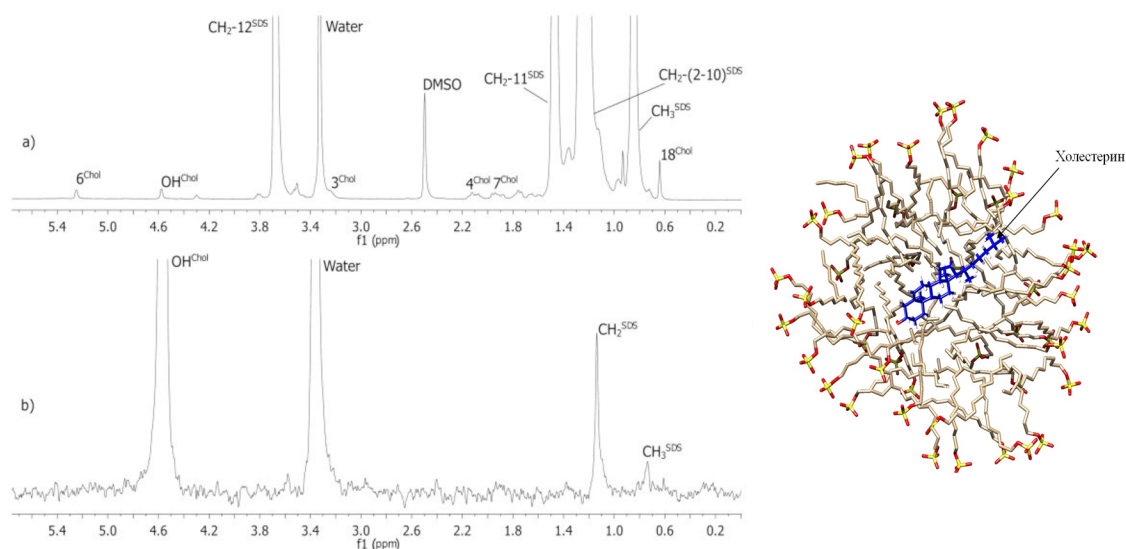


Рис. 4.22. Селективный 1D NOESY спектр (снизу, время смешивания $\tau_M = 50$ мс) и ^1H ЯМР (500,13 МГц) спектр (сверху) смеси холестерин + ДСН в растворе ДМСО+Н₂О при T=298K

Радиочастотное облучение образца проводилось на частотах сигналов ДСН и холестерина, не перекрывающихся с другими сигналами: ОН, СН₃-18, СН-6 групп холестерина, а также СН₂-12 группы ДМСО. При облучении образца на частоте сигнала ОН-группы холестерина в селективном 1D NOESY спектре наблюдаются сигнал молекул воды, сигнал от СН₃-1 группы ДСН и сигнал от одной

из CH_2 групп алифатической цепи молекулы ДСН. Вероятнее всего, этим сигналом является сигнал от CH_2 -2 группы ДСН, ближайшей к метильной группе CH_3 -1 ДСН. Это означает, что наблюдается диполь-дипольное взаимодействие между ОН-группой холестерина и концевыми группами гидрофобной части ДСН, что соответствует их близкому пространственному расположению и наличию комплекса между холестерином и мицеллами ДСН. Схематическое изображение комплекса приведено на рис. 4.22.

Исследования пространственного строения циклоsporина А (CsA) в растворе и в комплексе с модельными мембранами представлено в работах [111а, б].

Свойства молекулы циклоsporина А (CsA), эффективного иммуноподавляющего средства пептидной природы, зависят от полярности среды, в которой растворен циклоsporин. В неполярных растворителях замкнутая пептидная цепь CsA стабилизирована внутримолекулярными водородными связями.

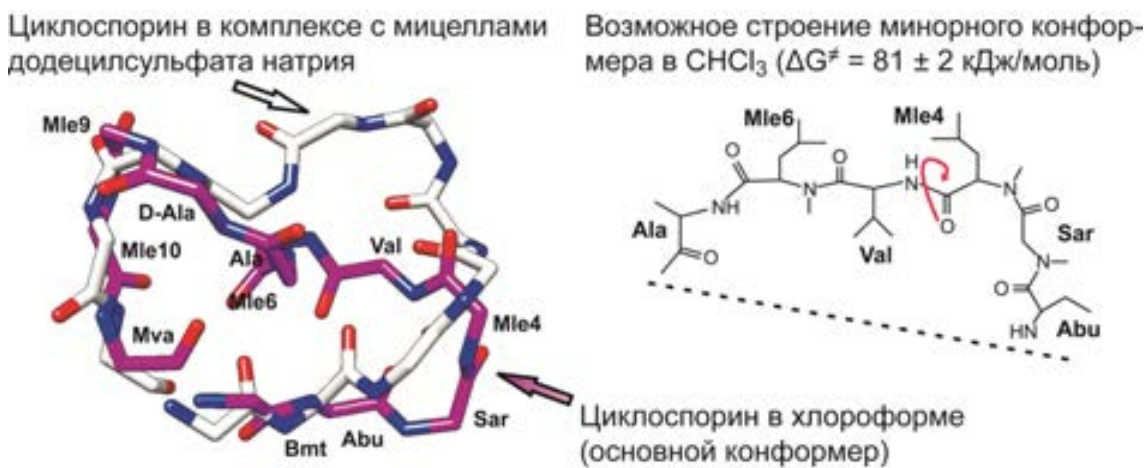


Рис. 4.23. Пространственное строение циклоsporина А (CsA) в растворе и в комплексе с модельной мембраной

Кроме основной конформации, существуют также и менее заселённые (минорные). Так, в хлороформе доля минорных сигналов по данным одномерной спектроскопии ЯМР ^1H составляет 5 – 7 % при комнатной температуре. С помощью спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера и анализа остаточного диполь-дипольного взаимодействия получены геометрические параметры, характеризующие структуру циклоsporина в хлороформе, а ЯМР NOESY спектроскопия позволила определить пространственное строение циклоsporина (CsA) и в комплексе с мицеллой ДСН (рис. 4.23). Методом обменной спектроскопии (EXSY) изучена кинетика обмена между домини-

рующей и минорной формами. Определена свободная энергия активации, которая оказалась равной 81 ± 2 кДж/моль.

5. Структура однокомпонентных гетероциклических систем малого и среднего размера по данным 1D/2D корреляционных ЯМР методов и квантово-химических расчетов ХС

Принципиально новые перспективы в решении структурных задач открылись с разработкой 2D корреляционных методов ЯМР обнаружения связи между различными ядрами за счет спин-спинового взаимодействия [112а]. Используя различные пути передачи когерентности (поляризации) между ядрами, появилась возможность фиксировать наличие взаимодействий (связей) между ними и, таким образом, выстраивать топологию остова молекулы. После разработки инверсной схемы реализации этих экспериментов [112б], основанной на переносе когерентности (информации) от ядра X с малым гиромагнитным отношением и низким естественным содержанием (например, ^{13}C или ^{15}N) к ядру с большим гиромагнитным отношением (^1H), произошло существенное увеличение чувствительности. Более того, использование импульсных градиентов магнитного поля (ИГМП) для селекции или подавления нежелательной когерентности еще больше увеличило эффективность и информативность таких экспериментов [112в, 112г]. Все это в целом дало выигрыш в чувствительности на 2 – 3 порядка по сравнению с прямыми методами. Сейчас можно говорить о том, что ЯМР в некоторых случаях стал «*прямым*» методом установления химической структуры.

5.1. «Прямое» определение структуры ряда насыщенных природных систем, перспективных ноотропных препаратов

Сейчас такой подход является «золотым стандартом» при работе с природными насыщенными соединениями, которые обычно характеризуются большим количеством протонов. Широкое применение этих ЯМР методов выявило множество примеров, когда были допущены ошибки при установлении химической структуры для целого ряда практически важных соединений с использованием традиционных ЯМР подходов. Ряд новейших публикаций по ревизии ранее установленных структур – лишнее тому подтверждение. Например, структура *kedarcidin chromophore* [112д], *palau'amine* [112е].

Используя современные корреляционные методы ЯМР, удалось [113, 114] «напрямую» установить строение ряда природных соединений (перспективных с точки зрения разработки новых препаратов, используемых при неврологических заболеваниях) без привлечения эмпирических данных для структурных аналогов. В качестве иллюстрации можно рассмотреть пример установления структуры природного соединения из ряда новых нордистерпеновых алкалоидов (рис. 5.1). По данным 2D COSY спектра (рис. 5.1а) были установлены все спиновые системы протонов алкалоида дегидрооксолапаконина. С помощью эксперимента 2D HSQC (рис. 5.1б) были идентифицированы углероды, непосредственно связанные с протонами. Окончательно структура фрагментов и связь между ними была определена на основании данных 2D HMBC метода (рис. 5.1в). Таким образом, было однозначно установлено химическое строение нового алкалоида (рис. 5.1г).

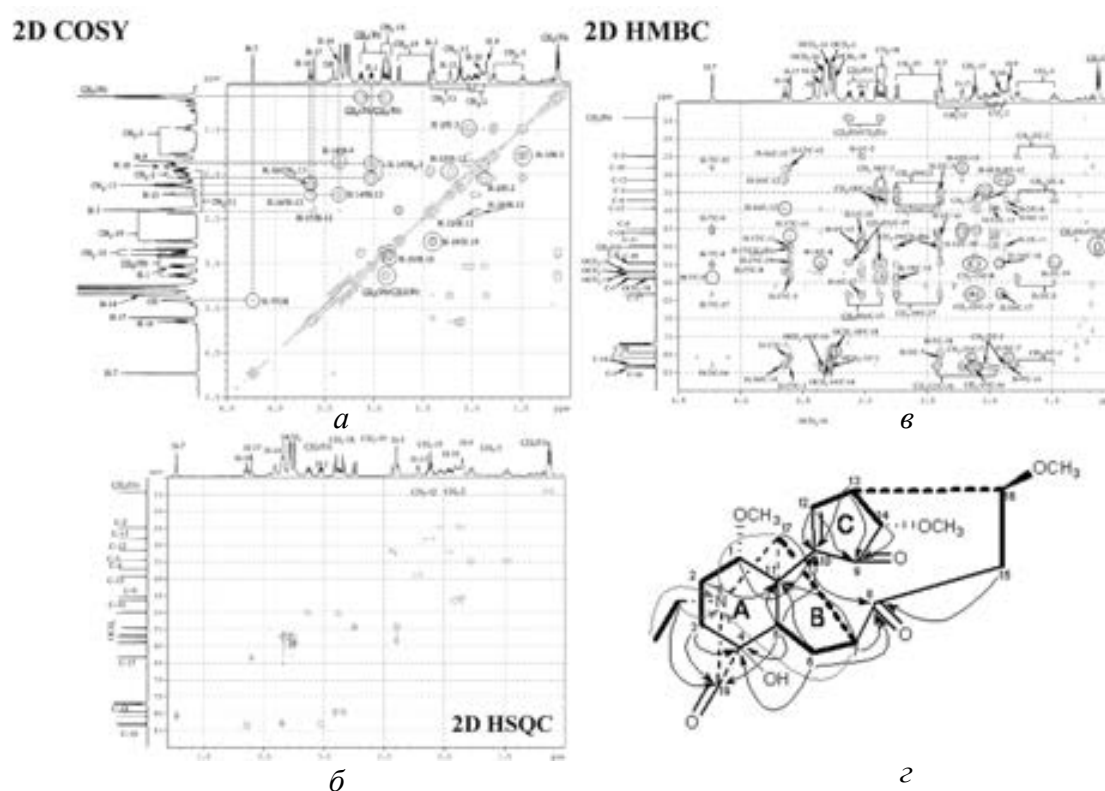


Рис. 5.1. 2D COSY (а), HSQC (б), HMBC (в) спектры и наблюдаемые гомо-, гетерокорреляции (г) для алкалоида дегидрооксолапаконина

5.2. «Прямое» определение факта и характера присоединения аддукта к фуллерену

Другой пример, когда корреляционные эксперименты ЯМР дают возможность получать качественно новую информацию – это прямое определение факта и характера присоединения аддукта к фуллерену. Для решения такой проблемы, например для азафуллеренов, используют ЯМР эксперименты на изотопно (^{15}N) обогащенных образцах [115].

Используя корреляционные методы ЯМР, удалось [116] надежно идентифицировать мостиковые углероды фуллерена за счет корреляций с концевыми CH_2 протонами метиленовой цепочки (рис. 5.2) и, далее, по величине ХС этих углеродов однозначно показать тип присоединения: (а) ХС 146,5 м.д. – 5,6-открытый тип, (б) 85,0 м.д. – 6,6-закрытый тип присоединения.

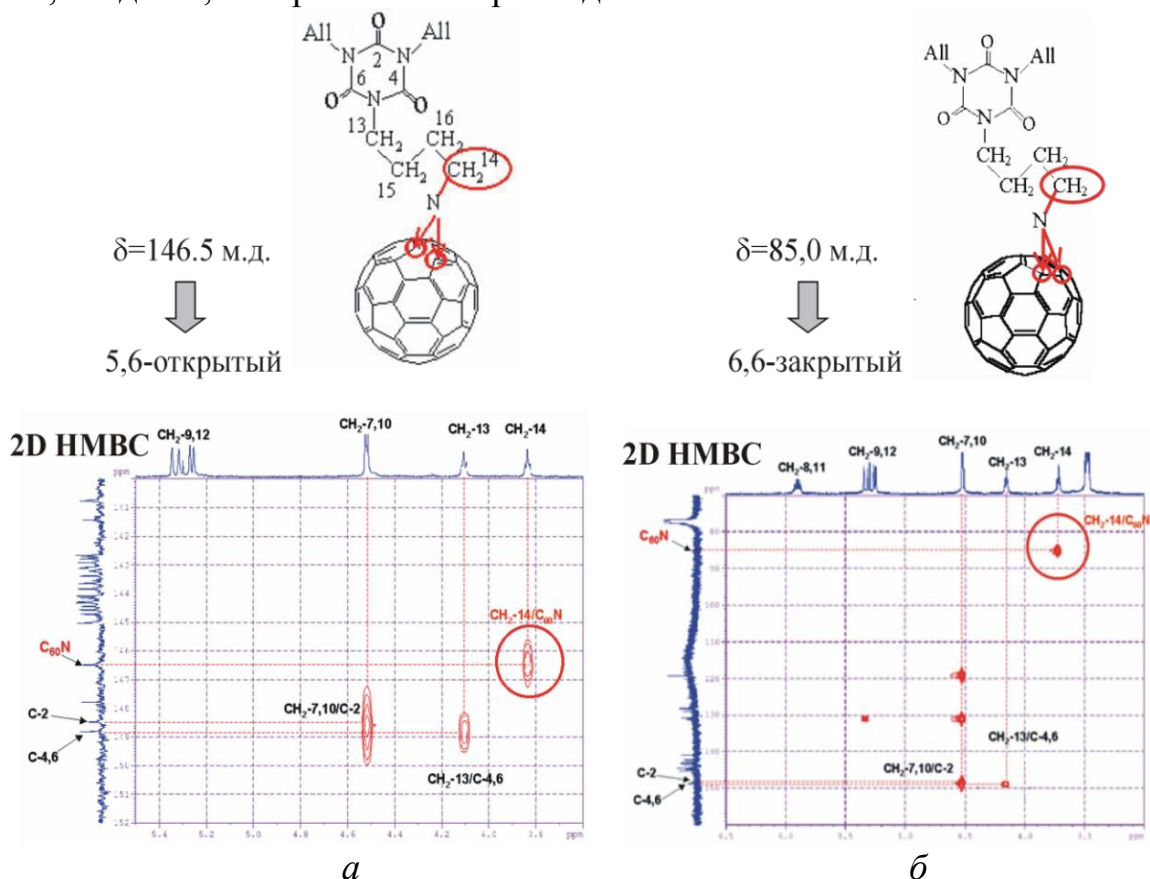


Рис. 5.2. 2D спектры ^1H - ^{13}C HMBC для двух изомеров производных фуллерена

5.3. «Прямое» определение места протонирования и таутомерия производных тиопиримидинов

Реакции переноса протона играют большую роль в химических и биомолекулярных процессах. Протонированные формы химических соединений, например нуклеиновых оснований, непосредственным образом связаны с их биомолекулярными функциями. Поэтому имеется постоянный интерес к этому вопросу, особенно к определению места протонирования и стабильности различных таутомерных форм [117а, 117б]. К сожалению, большинство спектральных методов (УФ, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР) не всегда достаточно чувствительно к изменениям электронной структуры, связанным с присоединением протона к азоту. Например, ^{15}N ЯМР мог бы оказаться более точным методом, однако в большинстве случаев одномерный ^{15}N спектр (при естественном содержании изотопа) не может быть измерен. В этом отношении революционные возможности спектроскопии ЯМР в структурных исследованиях открывают инверсные гетерокорреляционные методики (на рис. 5.3 приведена комбинация данных 2D ^1H - ^{15}N HSQC и HMBSC), которые, кроме ХС ^{15}N , (что само по себе ценно) позволяют определять места присоединения протона «напрямую».

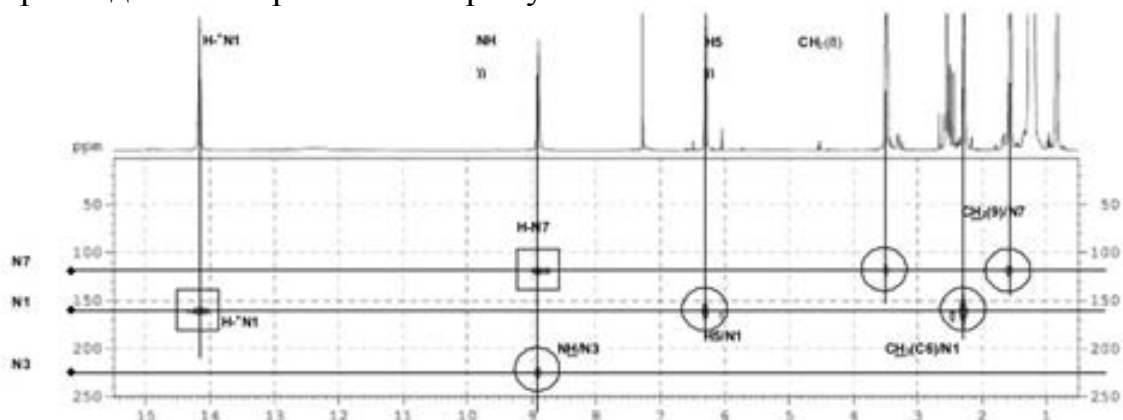


Рис. 5.3. Суперпозиция 2D спектров ^1H - ^{15}N HSQC (кросс-пики в квадратах) и ^1H - ^{15}N HMBSC (кросс-пики в кружках) протонированной формы тиопиримидина (см. рис. 5.4) при 233К

На основании ^1H - ^{15}N HMBSC корреляций между $\text{CH}_2(8)$, $\text{CH}_2(9)$ и N7 ; между H5 и N3 ; между $\text{CH}_3(6)$, H5 и N1 однозначно устанавливаются соответствующие атомы азота (рис. 5.3 и 5.4). Далее по наличию кросс-пика в ^1H - ^{15}N HSQC спектре между NH протоном и N7 и отсутствию соответствующих кросс-пиков с N1 , N3 и C5 (в ^1H - ^{13}C HSQC) однозначно устанавливается структура доминирующего

таутомера (рис. 5.4). При этом индикации присутствия в растворе других таутомеров не обнаружено. Таким образом, удалось установить место протонирования и таутомерную структуру для ряда производных тиопириимидинов (рис. 5.4) [118].

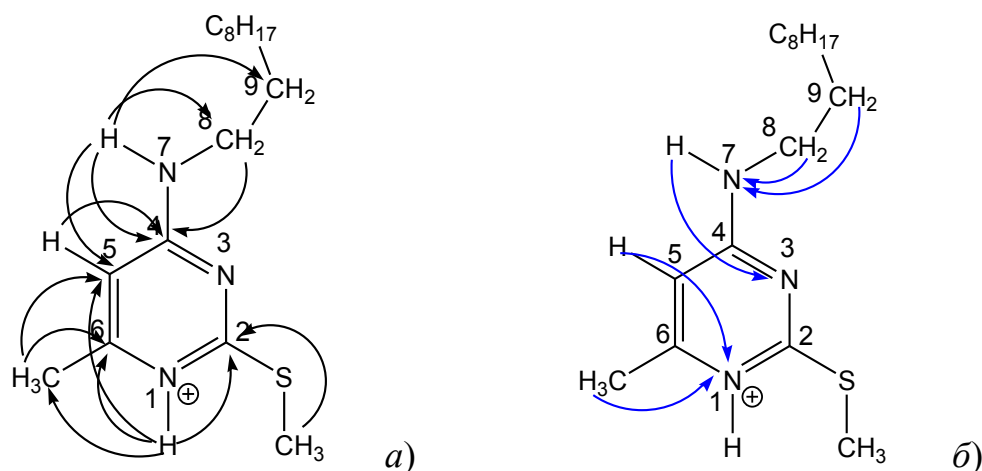


Рис. 5.4. Ключевые НМВС корреляции для производных тиопириимидинов: а) от ¹Н к ¹³С и б) от ¹Н к ¹⁵Н для протонированной формы

5.4. Возможности и ограничения совместного использования экспериментальных и теоретических методов ЯМР в структурном анализе гетероциклических систем

Примеры, когда можно обойтись только 2D экспериментами, встречаются не так часто. К сожалению, для систем с ограниченным числом спиновых меток не удастся провести корреляции по всему скелету молекулы. Типичный случай – это сопряженные гетероароматические соединения, для которых в скелете молекулы встречается последовательно два и более ядра с магнитным моментом, отличным от 1/2 (например ¹²С, ¹⁴Н, ¹⁷О), либо не имеющих непосредственно связанных с ними протонов. В таком случае цепь корреляций прерывается, и, в результате, удастся установить напрямую только фрагменты до этих ядер (рис. 5.5). Поэтому, для установления структуры всей молекулы возникает необходимость в определенных правилах корректной состыковки фрагментов в единое целое. К сожалению, когда имеют дело со сложными системами, состоящими из нескольких гетероароматических циклов, связанных между собой через общие углерод-углеродную и/или углерод-гетероатомную связи, корректных

эмпирических данных мало, либо их использование не столь эффективно.

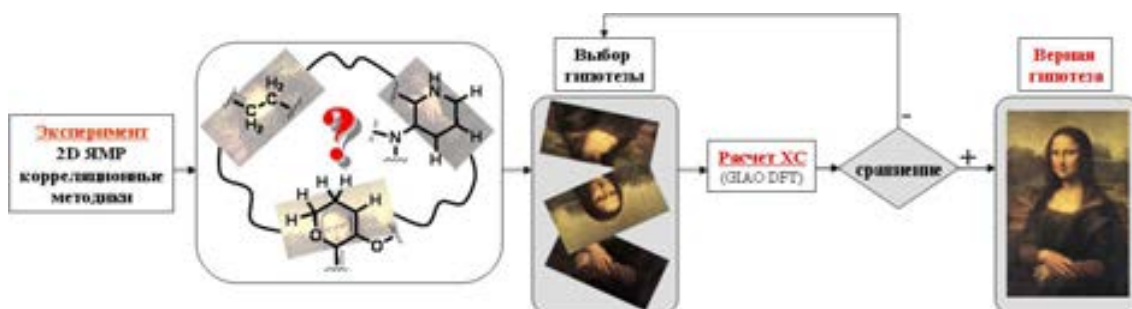


Рис. 5.5. Алгоритм установления структуры соединения при комплексном использовании экспериментальных и теоретических методов ЯМР

Для решения этой проблемы был предложен комбинированный ЯМР подход для установления структуры ряда гетероциклов, основанный на комбинированном использовании корреляционных экспериментов ЯМР для определения структурных блоков молекулы (уменьшение структурной неопределенности) и квантово-химических расчетов ХС (для стыковки полученных фрагментов в целую молекулу). На примере ряда азотсодержащих гетероароматических соединений нами было показано, что данный подход является эффективным инструментом для установления химического строения и позволяет однозначно выбрать правильную гипотезу из ряда возможных, генерированных на основании данных 2D корреляционных методов [113, 119]. Следует подчеркнуть, что параллельно работает несколько групп, которые также продемонстрировали эффективность такого подхода [120а – 120в].

В рамках квантово-химического метода GIAO рассчитанные ХС хорошо согласуются с экспериментальными значениями (для ^{13}C и ^{15}N коэффициенты корреляции близки к 0,99) для различных уровней теории (HF и DFT; с использованием различных функционалов и базисов), как для оптимизации геометрии, так и для расчета ХС. Исключением, как впервые показано, являются значения ХС углеродов, смежных с некоторыми атомами третьей группы (такими, как сера, хлор и фосфор). Здесь наблюдается значительное завышение величины ХС [113]. Позднее данный эффект также был описан в работе [117а].

Более того, установлено, что качество предсказываемых ХС таково, что позволяет использовать их при анализе более тонких структурных изменений, таких, как региоизомерия [121, 122а, б].

Параллельно с нашими результатами и позднее за рубежом появились аналогичные работы [123а – 123в].

5.5. Определение абсолютной конфигурации методом ЯМР. Метод хиральных дериватирующих реагентов

Проблема определения абсолютной конфигурации хиральных соединений является особенно важной при разработке новых лекарственных препаратов. Поэтому поиск эффективных методов анализа таких систем является актуальной задачей [124а, 124б].

К сожалению, энантимеры не различаются в спектрах ЯМР. Поэтому необходимо понизить симметрию (взаимную) исходных энантимеров, превратив их в диастереомеры путем применения соответствующих хиральных реагентов (рис. 5.6). Для случая образования ковалентно связанного диастереомера нами разработаны основы метода определения абсолютной конфигурации хиральных молекул посредством ЯМР и дизайна хиральных дериватирующих реагентов (ХДР). Строго показаны основные факторы, определяющие надежность этого подхода и границы его применимости [125, 126а]. Конформационный анализ ряда сложных эфиров и амидов карбоновых кислот позволил осуществить рациональный дизайн ряда высокоэффективных реагентов и построение надежных корреляционных моделей для определения абсолютной конфигурации первичных аминов [126б], первичных спиртов [126в], замещенных карбоновых кислот [127а]. Удалось показать, что проведение экспериментов при низких температурах значительно увеличивает эффективность метода. Из анализа конформационных характеристик сложных эфиров впервые предложен ЯМР как метод определения абсолютной конфигурации, основанный на использовании только одного реагента [127б]. Показаны возможности и ограничения коммерчески доступного реагента α -метокситрифторметил-фенилуксусной кислоты МТРА в анализе спиртов и аминов [127в, 127г]. По аналогичной схеме были разработаны дериватирующие реагенты с осью хиральности [128а, 128б].

Кроме того, была предложена конформационная модель для определения абсолютной конфигурации вторичных спиртов, в которой в качестве индикаторов используются ЯМР параметры фрагментов самого реагента [129].

уменьшению ЯЭО между протонами. Однако, несмотря на это, удается получить достаточно «чистые» спектры без артефактов и измерить малые значения ЯЭО (рис. 5.7б), которые оказываются недоступными обычным методам.

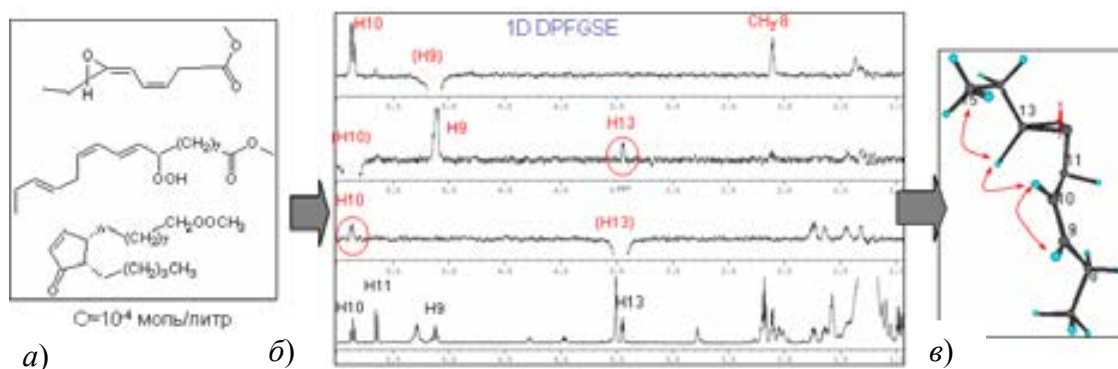


Рис. 5.7. 1D DPGSE спектры (б) некоторых окисей аллена (а) ($C=10^{-4}$ моль/литр), принципиальные ЯЭО и их корреляция со структурой (в)

Исходя из этих значений ЯЭО, можно сделать вывод о взаимной ориентации протонов Н9, Н10 и Н13 и, таким образом, установить изомерную структуру всего фрагмента исследуемого соединения (рис. 5.7.)

6. Структура ансамблей на основе молекулярных фрагментов, предорганизованных гибкими спейсерами и/или нековалентными взаимодействиями

В системах, где происходит ассоциация большого числа молекул (ассоциация ПАВ, мицеллообразование и т.д.), традиционные методы ЯМР (анализ XC^1H) оказываются малоэффективными. Из-за практически непрерывного массового распределения и огромного числа этих ассоциатов и быстрого обмена между ними трудно связать небольшое изменение спектрального параметра ЯМР (например XC) со структурой комплекса. В случае же макроциклических и ациклических гибких систем, предорганизованных как спейсерами, так и нековалентными связями, спектральная картина осложняется из-за отсутствия четко выраженной структурной предпочтительности, обусловленной наличием множества состояний и быстрым обменом (в шкале XC ЯМР) между ними.

6.1. Конформационный анализ ряда макроциклических производных ароматических и гетероароматических систем

Предорганизация в ациклы и макроциклы биологически активных соединений путем использования спейсеров является одним из наиболее эффективных подходов в разработке биологически активных систем с заданными свойствами [132]. При этом для проведения корреляции «структура – свойство» важна информация о конформационной структуре и динамике подобных соединений в растворе [133, 134а – 134д].

Например, гетероциклофан на базе индолизиновых и хиноксалиновых блоков, соединенных оксапентановым спейсером, представляет интерес в качестве перспективного редокс-активного «хозяина». Путем анализа рассчитанных и экспериментальных значений ХС ^1H и ^{13}C было установлено, что в растворе этот циклофан реализуется в виде структуры, в которой угол между индолизиновыми фрагментами меньше 90° . Более того, с использованием ряда ЯМР методик (ДЯМР, 2М ЯМР, ЯЭО) и в результате расчетов анизотропных эффектов экранирования протонов и барьера вращения, впервые было показано, что имеет место равновесие между одной симметричной и двумя несимметричными конформациями (рис. 6.1), образованными за счет вращения вокруг связи, соединяющей индолизиновый и хиноксалиновый фрагменты, энергии которых примерно равны [135].

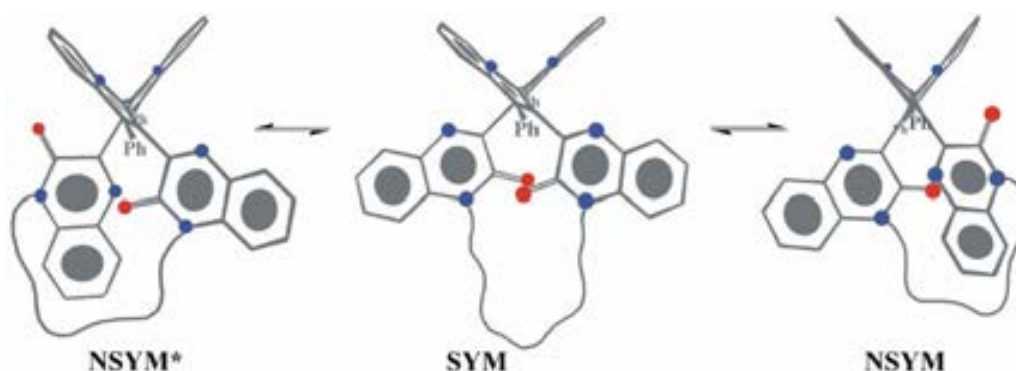


Рис. 6.1. Схематическое представление симметричной и несимметричных конформаций гетероциклофана

Другой пример – исследование конформационной структуры макроциклических производных изоциануратов [136].

Примером экзотической 3D структуры являются соединения, в которых фрагменты изостевиола «посажены» на достаточно жесткий

каликсареновый каркас. Нам удалось, используя 1D DPGSE эксперименты и расчеты ХС (GIAO DFT), установить, что в растворе реализуется конформация каликсарена – «сплюснутый конус» с изостевиольными фрагментами, направленными в сторону [137].

6.2. Зависимость структуры ряда макроциклических производных нуклеиновых оснований от pH-среды

В случае макроциклических и ациклических производных пиримидиновых оснований задача установления 3D структуры гораздо сложнее, так как длинные алифатические спейсеры значительно увеличивают количество возможных конформеров, а спектральная дисперсия сигналов оказывается малой. С этой точки зрения интересен ряд новых пиримидиноциклофанов и их ациклических аналогов, содержащих три пиримидиновых основания, предорганизованных спейсерами, длина которых варьируется. Согласно данным 1D DPGSE, для макроциклов с количеством метиленовых групп от 3 до 5 реализуется свернутая структура, в то время как в случае $n=6$ признаков внутримолекулярной упаковки не обнаружено. Что касается межмолекулярных ассоциатов, то в растворе признаков их образования не выявлено ни для макроциклических производных, ни для ациклических систем [122].

Для ряда новых пиримидиноциклофанов, содержащих всего один пиримидиновый фрагмент и мостиковый азот, обнаружена специфичная упаковка и ее зависимость от ряда параметров (рис. 6.2). Оказалось, что вне зависимости от заместителей при азоте для макроциклов с 5 полиметиленовыми группами реализуется «свернутая» конформация. В то же время при удлинении алифатической цепочки признаков свернутости не наблюдается (рис. 6.2а – г) [138].

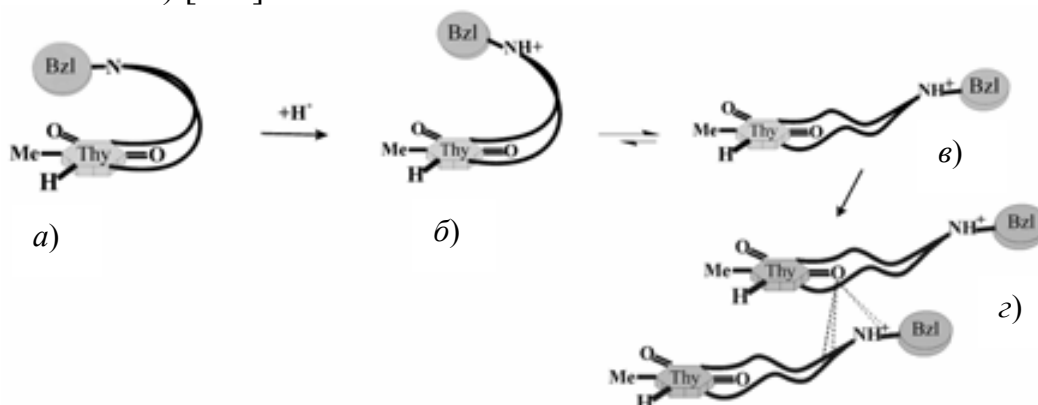


Рис. 6.2. Схематическое представление равновесия свернутых (а и б) и развернутых (в и г) форм в кислой среде (Thy – Тимин)

Изменение рН среды драматически влияет как на конформационную, так и на надмолекулярную структуру: при протонировании конформационное равновесие смещается от «свернутой» (рис. 6.2б) к «вытянутой» (рис. 6.2в) конформации (рис. 6.2). Вне зависимости от длины алифатической цепочки ($n=5, 6$) при протонировании происходит самоассоциация макроциклов (рис. 6.2г).

Важные результаты о структуре и ее зависимости от состояния среды были получены для макроциклических производных тиопиримидиновых оснований с метиленовыми спейсерами ($n=4, 5, 6$) [139]. Используя комплекс различных экспериментальных и расчетных методов ЯМР, было установлено, что конформационная структура определяется рядом факторов: длиной спейсеров, наличием слабых нековалентных взаимодействий, кислотностью среды, полярностью растворителя. В неполярном растворителе (CDCl_3) наблюдается реализация «свернутой» конформации с образованием внутримолекулярной водородной связи типа $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ (рис. 6.3а), но при условии подходящей пространственной предорганизации, имеющей место в макроцикле со спейсером, содержащим пять CH_2 групп.

Протонирование приводит к разрыву внутримолекулярной водородной связи, к дестабилизации «свернутой» конформации (рис. 6.3б) и сильной самоассоциации с участием противоиона кислоты за счет межмолекулярного водородного связывания (рис. 6.3в). В полярном растворителе происходит разрушение этих ассоциатов.

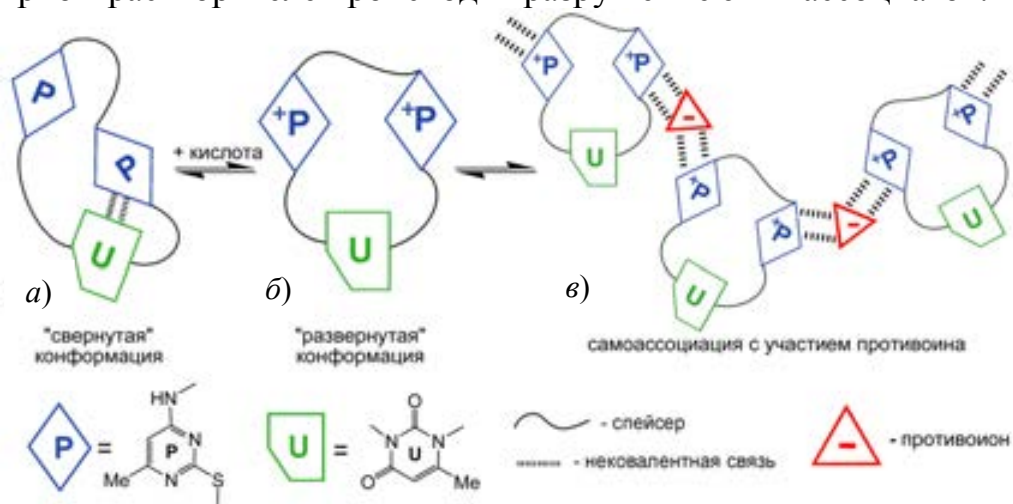


Рис. 6.3. Схематическое представление возможных конформеров макроциклических производных пиридиновых оснований в растворе и их зависимость от среды

6.3. Структура межмолекулярных диастереомерных комплексов и абсолютная конфигурация

Приведенный в разделе 5.5 метод определения абсолютной конфигурации путем превращения энантиомеров в диастериомеры, с одной стороны, достаточно трудоемок, так как требует проведения химической реакции, с другой – в исследуемом соединении обязательно наличие реакционного центра, по которому можно было бы провести присоединение хирального реагента. В этом плане интересен другой подход ЯМР, основанный на получении диастереомерных межмолекулярных комплексов за счет использования хиральных сольватирующих агентов. Для проведения корреляции «конфигурация – ХС» нужно, чтобы используемый агент образовывал достаточно устойчивый и стереоспецифичный межмолекулярный комплекс. Определив его структуру при наличии анизотропной группы в реагенте, может быть установлена абсолютная конфигурация исследуемого вещества.

Однако для таких подвижных и малозаселенных комплексов установить структуру достаточно сложно. И только использование метода 1D DPFGE позволяет зафиксировать межмолекулярные ЯЭО, определить структуру комплекса и, таким образом, предложить модель (рис. 6.4) для определения абсолютной конфигурации ряда циклических и ациклических α -ацилокси-кетонов с использованием сольватирующего реагента Пиркла [140, 141]. Более того, было показано, что проведение экспериментов при низкой температуре (233К) позволяет существенно уменьшить необходимую концентрацию реагента и субстрата и, таким образом, определять конфигурацию.

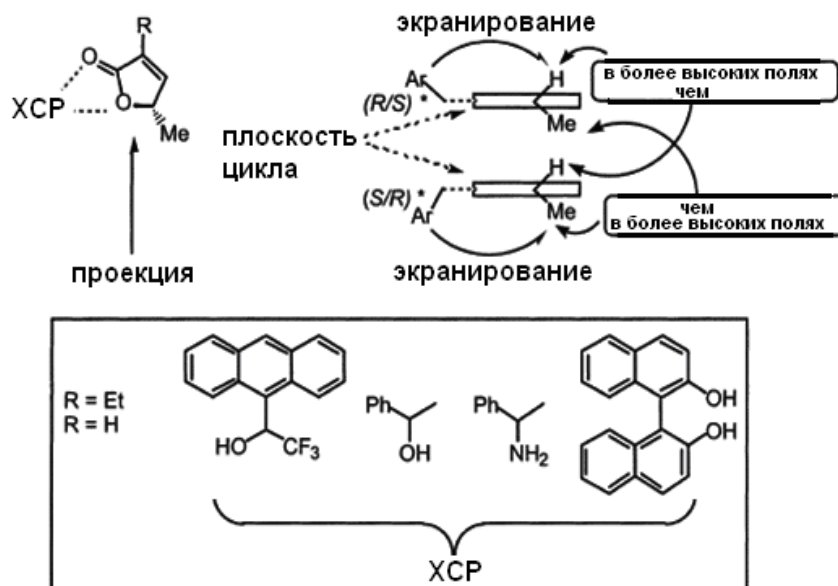


Рис. 6.4. Модель для корреляции абсолютной конфигурации и параметров ЯМР

6.4. Самоассоциация производных хинолина в растворах. Необычная зависимость константы ассоциации от концентрации

Производные хинолинов в течение длительного времени являются предметом повышенного интереса из-за их уникальных биологически активных свойств (например, лекарственные препараты: атофана энтеросептол, хинозол, аминохинол, трихоманоид, хиноцид и др.), несмотря на простоту их химической структуры. Ранее была предложена гипотеза об их необычной упаковке [142], однако точных данных не было. Нам удалось, используя расчетные (GIAO DFT) и экспериментальные (1D DPGSE) методы, показать, что такие соединения в растворе реализуются в виде семейства *n*-мерных «стопок». Оказалось, что константа самоассоциации для данных систем существенно зависит от концентрации вещества: при низких концентрациях константа ассоциации примерно на два порядка выше, чем при высоких концентрациях [143].

6.5. Супрамолекулярные системы на основе амфифильных соединений

Катализ реакций в организованных средах привлекает к себе все больший интерес [144a, 144б]. В этих системах молекулярные

агрегаты работают как нано- и микрореакторы, которые разделяют и концентрируют/разбавляют реагенты и, таким образом, изменяют наблюдаемую скорость и направление химических реакций. Предварительные исследования показали, что для некоторых реакций наблюдается каталитический эффект в смешанной системе представителей четвертичных аммониевых ПАВ (цетилтриметил-аммоний бромид (**ЦТАБ**)) и оксиэтилированных жирных кислот (полиэтиленгликоль-600-монолаурата (**ПМ**)) в растворе хлороформа. Однако только анализ данных коэффициентов самодиффузии (КСД) оказался полезным при исследовании мицеллообразования в этой системе. Для **ЦТАБ** и **ПМ**, а также для смеси **ЦТАБ+ПМ** (5:1) выраженного изменения ХС протонов с концентрацией обнаружено не было. В то же время наблюдается заметное уменьшение КСД с ростом концентрации в системах **ЦТАБ**, **ЦТАБ+ПМ** (5:1), тогда как для **ПМ** такие изменения отсутствуют. Удалось оценить размеры образующихся при больших концентрациях агрегатов [145]. Так, в приближении сферической формы агрегатов, для растворов **ЦТАБ** оценка радиусов мицелл дает значение 0,79 нм, а в бинарном растворе **ЦТАБ+ПМ** – 0,97 нм. Таким образом, нами был установлен факт образования мицелл в индивидуальных и смешанных растворах ПАВ **ЦТАБ** и **ПМ** в хлороформе и определены их размеры.

Другой пример – амфифильный пиримидинсодержащий макроцикл (16,32-диметил-7,23-диэтил-7,23-ди-н-децил-1,7,13,17,23, 29-гексаазатрицикло[27,3,1,113,17]тетратриаконта-15,31-диен-14,30,- 33,34-тетраон дибромид (**АЦБ**)). Для рационального дизайна таких систем важно установить структуру ассоциата, или, по крайней мере, оценить его размеры. Используя «эмпирический» подход [146а, 146б], для установления связи «КСД-молекулярный объем V» в ряду аналогов **АЦБ** с известной структурой (фрагменты макроцикла **АЦБ**), нами было показано, что макроцикл существует в растворе D₂O в ассоциированном состоянии с числом агрегации около 10 [147].

6.6. Модели электрохимически контролируемых молекулярных машин

Дизайн и исследование молекулярных комплексов, способных выполнять механическое движение – молекулярных машин – актуальная проблема современной науки, в первую очередь, супрамолекулярной химии и молекулярной медицины [148а, 148б]. Поэтому исследование данных систем и их моделей является одним из

ключевых шагов в познании тонких факторов, регулирующих процессы жизнедеятельности.

Основой для большинства молекулярных устройств являются ротаксаны, псевдоротаксаны, катенаны. В качестве стационарной части этих систем в большинстве случаев используются молекулы краун-эфиров, кукурбитурилов, бисвиологенциклофанов [149а, 149б].

Нами рассмотрена система, построенная на водорастворимом каликс[4]резорцинарене с гибкими виологеновыми заместителями по верхнему ободу (тетра(метилвиологен)каликс[4]резорцинарен (**ТВК**)). Изменение заряда «гостя» (мобильной компоненты: 2-нафтол (**Н**), 1,5-диаминонафталин (**НД**)) может стимулировать его смещение относительно «хозяина» (стационарной компоненты) (рис. 6.5).

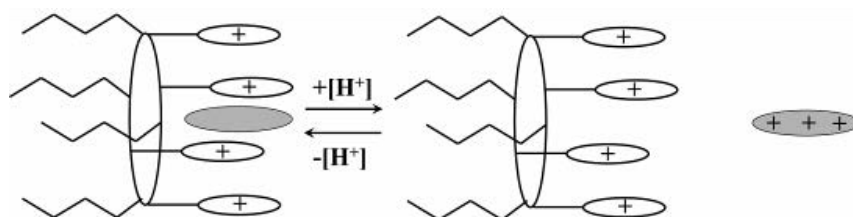


Рис. 6.5. Модель рН-переключателя на основе системы типа «гость-хозяин»: схема рН-контроля комплексообразующих свойств; серые овалы – молекулы гостя (**НД**)

Система **ТВК+НД** может рассматриваться как модель рН-контролируемого молекулярного переключателя – нами показано, что она может существовать в двух состояниях, переключение между которыми производится путем вариации рН среды. Система **ТВК+Н+НД** может рассматриваться как модель молекулярного сита: путем вариации рН среды можно создать условия, в которых **ТВК** будет селективно связывать определенный тип молекул «гостей», что может быть использовано для эффективного разделения смеси различных молекул. Важно отметить, что многие выводы [150] удалось сделать исключительно из анализа результатов 2D DOSY экспериментов.

Другой пример – исследование молекулярной капсулы, образующейся в системе тетра(метилвиологен)-каликс[4]резорцинарена (**ТВК**) и тетра(метилсульфонат)-каликс[4]резорцинарена (**ТСК**). Вывод об образовании прочного межмолекулярного комплекса был сделан на основе анализа диффузионных данных. Более того, анализ ЯЭО позволяет сделать вывод о тонкой структуре комплекса: образуются ассоциаты типа

«голова к голове», где SO_3 -группы **ТСК** располагаются в области нижнего ароматического кольца виологенового заместителя. Дальнейший анализ диффузионных данных в системе **ТВК:ТСК** позволил показать, что действие восстанавливающего агента (Zn) приводит к разрушению молекулярной капсулы **ТВК:ТСК**. Таким образом, на основе совместного анализа релаксационных и диффузионных данных было показано, что в рассматриваемой системе образуется молекулярная капсула, причем ее стабильность существенно зависит от степени окисления одной из компонент [151].

Одним из наиболее интригующих примеров в супрамолекулярной химии является создание более сложных трехкомпонентных комплексов, состоящих из двух молекул «хозяев», в которых возможно редокс-управляемое перемещение молекулы «гостя» от одного «хозяина» к другому. В качестве модели трехкомпонентной молекулярной машины нами была рассмотрена система, состоящая из **ТВК**, β -циклодекстрина **ЦД** (стационарные компоненты) и **НД** (мобильная часть) (рис. 6.6).

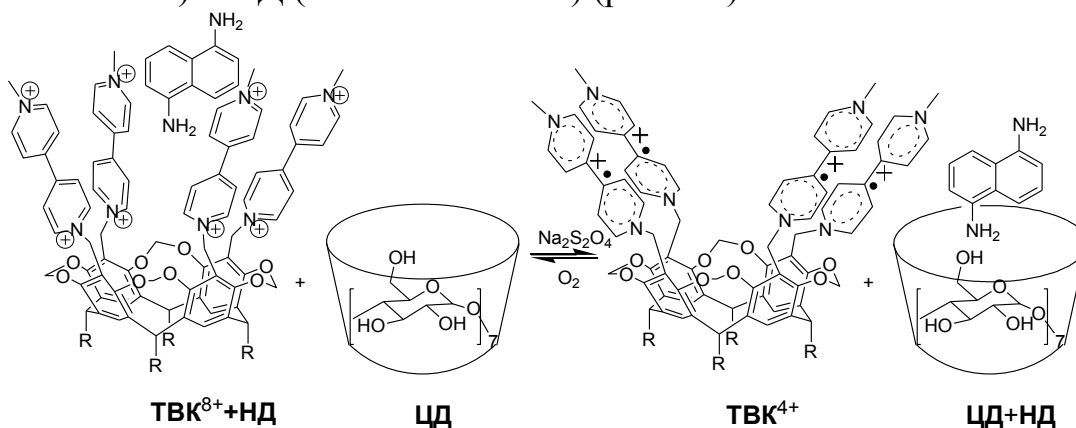


Рис. 6.6. Схема редокс-контроля супрамолекулярной структуры системы **ТВК:НД:ЦД**

Анализ КСД в данной системе показал, что в воде **ТВК** образует с **НД** стабильный комплекс **ТВК:НД**, в то же время какие-либо взаимодействия между **ЦД** и этим комплексом отсутствуют. Восстановление **ТВК** приводит к выходу **НД** из комплекса **ТВК:НД** и переходу его в полость **ЦД**. В свою очередь, окисление данной системы приводит к регенерации молекулярной системы, в которой имеется комплекс **ТВК:НД**, в то время как **ЦД** находится в свободном состоянии [152].

Таким образом, сегодня возможности метода ЯМР не ограничиваются только установлением химической и 3D структуры,

хотя это также важно. Открывается возможность изучать структуру и функции различных супрамолекулярных систем, что, в принципе, является еще одним шагом к решению фундаментальных вопросов функционирования живых систем на молекулярном уровне, которые являются, в принципе, совокупностью сложнейших молекулярных машин.

7. Заключение

Как видно из этого краткого обзора, характер, задачи и объекты структурно-динамических ЯМР исследований, проводимых Казанской школой магнитного резонанса и Казанской химической школой, менялись и эволюционировали. Если в самом начале работ наиболее актуальным было создание в стране экспериментальной базы спектроскопии ЯМР высокого разрешения, разработка экспериментальных методик и теоретических подходов, а объектами исследований были, в основном, небольшие молекулы химического назначения, то сегодня это большие системы, в том числе многокомпонентные – супрамолекулярные и биомолекулы, соединения биомедицинского назначения.

Открываются широчайшие горизонты для приложений метода ЯМР высокого разрешения. Обусловлено это тем, что, с одной стороны, по мере развития теории и техники ЯМР спектроскопии возможности метода в структурно-динамических исследованиях на молекулярном уровне расширились чрезвычайно. С другой стороны, по мере развития науки появились новые задачи, в том числе фундаментальные, в новых приоритетных областях: молекулярная медицина, разработка новых «умных материалов», адресная доставка лекарств, протеомика, метабомика и т.д. Все это, в целом, ведет к еще большей востребованности ЯМР исследований в различных областях современной науки и техники. И, следуя велению времени, смещаются акценты исследований в «старых» казанских ЯМР лабораториях, появляются новые группы, оснащенные современными многофункциональными ЯМР спектрометрами, уже ориентированные на эти вызовы – в Казанском Физико-техническом Институте, Казанском Институте Биологии и Биохимии КазНЦ РАН, в различных подразделениях Казанского федерального университета.

ГЛАВА 3

ВОСПОМИНАНИЯ

1994 г.

ВСТРЕЧА С Р. ЭРНСТОМ*

Я долго колебался, прежде чем сесть за письмо – воспоминание о «встрече на даче А. Аганова с Р. Эрнстом». И, наконец, в канун выхода очередного номера «Новостей» решился. Отчасти, уступив настойчивому пожеланию Н.М. Сергеева, отчасти, в надежде, что кое-что полезное для себя почерпнут организаторы будущих подобных встреч.

Было очевидно, что какой-то неофициальный прием – «party» я, как один из организаторов Конгресса**, должен буду провести. Тем более, что в числе приглашенных были многие из моих коллег, с которыми установились тесные дружеские и деловые отношения. А посему все необходимое было заготовлено заранее. К сожалению, не всех приглашенных специалистов ЯМР мы здесь увидели. Из числа приехавших на Конгресс зарубежных участников я был знаком лишь с проф. Христианом Грисингером (Cristian Griesinger) – мы встречались в 1992 году в его лаборатории ЯМР в университете г. Франкфурта на Майне, с четой Айххофф Барбарой[∞] и Уве[∞] и с Р. Эрнстом[∞], лауреатом Нобелевской премии 1993 года, в бытность его еще «простым профессором из Цюриха». Мысль о том, что это будет «историческая встреча» меня как-то не посещала. Об этом я уже подумал лишь после Конгресса, когда на многочисленных совместных фотографиях не обнаружил даже сына Артура, который все эти дни возил нас на машине и сам был «автором» многих фотографий.

Решение организовать «party» на даче пришло как-то неожиданно и повергло в смятение мою жену Татьяну, с которой этот вариант заранее не обсуждался, – сообщил я ей о возможной дате встречи гостей (среда) в конце дня открытия (понедельник). Гостям на моей даче было бы во всех отношениях уютней (но очевидное для меня, не было, как выяснилось позже, очевидным для гостей). К тому же в памяти были свежи воспоминания о частных визитах во время недавней поездки с лекциями в США, и мысль о том, что надо подниматься на шестой этаж физического корпуса (лифт был неисправен) по неухоженным лестничным пролетам меня угнетала.

* Аганов А.В. // Новости ЯМР в письмах. 1994. №3–4. С.184–189.

** Амперовский конгресс (XXVII Congress AMPERE «Magnetic Resonance and Related Phenomena» см. ^[23].

Что же касается организации «party», то... Лишь во вторник утром (вечером в понедельник был официальный правительственный прием и были другие заботы, связанные с отъездом семьи сына, гостившей у нас летом), приступив к реализации «проекта», я осознал опрометчивость такого решения. Но было поздно, так как некоторые из гостей уже были приглашены.

Извечная проблема организации такого рода «party» – определить состав участников. Она существенно усложнялась (многоопытный читатель меня легко поймет) рядом обстоятельств: необычное место проведения, предполагаемая «помывка в бане», ночевка большей части гостей в незнакомой обстановке. В дополнение к этому, необходимо было принять участие в утреннем заседании. Но... Основное ядро сформировалось как-то неожиданно легко. Х. Грисингер принял предложение без колебаний (но он был предупрежден Н.М. Сергеевым), Барбара Айххофф и Н.М. Сергеев через Х. Грисингера обещали «вытащить» Р. Эрнста, но тот, сославшись на больную ногу, желания поехать за город не выразил, о чем мне стало известно во вторник утром. Но выручил Уве: «А почему бы тебе самому об этом не поговорить, этот отказ еще ничего не значит», – уверенно заявил он. И я понял, что совершил типичную ошибку провинциала (доверился авторитетным людям) и что «серьезное дело нельзя доверять никому». После долгого разговора в первом перерыве между заседаниями стало ясно, что Р. Эрнста беспокоит совсем другое – традиции «российского застолья», с которыми он уже хорошо знаком. Не знаю, что на него больше подействовало, но после уверений, что в моем доме весьма демократичные порядки «застолья», что автомобиль будет ожидать у калитки и можно отбыть в любое время, он, уже без колебаний, согласился. С остальными участниками было легче (лишь Ренад Сагдеев, сославшись на досрочный отъезд, не поехал). Вечером во вторник, когда «машина» уже была запущена, мне было предложено перенести ужин: Р. Эрнста и чету Айххофф, видите ли, желает пригласить в гости в среду местный чиновник от науки и еще кто-то. Пришлось напомнить о субординации (официальные приемы уже состоялись, а с председателем Оргкомитета К.М. Салиховым[∞] и ректором университета Ю.Г. Коноплевым[∞] я уже все согласовал). Но, в принципе, это оказалось излишним. «Воспитанник» нашей системы, в лучшем случае, извинился бы и пошел туда, где ему выгоднее. А здесь не было даже намека на колебания (иностранных гостей приглашай заблаговременно). Сообщив домой состав участников, время приезда, пообещав жене прислать помощников, я приступил к

обычным на Конгрессе делам, будучи уверенным в том, что у моей многоопытной в таких вопросах жены «проколов» не бывает. В среду утром, решая проблемы с транспортом, я ужаснулся от своей безответственности... Ночная ухабистая дачная дорога (кто о них не вспоминал, будучи за рубежом), в такое беспокойное время (лихие годы «перестройки»), в машинах с иностранными подданными, Нобелевским лауреатом... Если что случится – головы не сносить. Но... «моя милиция меня бережет». Вспомнив старые времена, я обратился за советом и помощью к обязательным на таких форумах службам и кортеж наших машин с сопровождением отвалил от причала, куда нас доставил экскурсионный пароход, вызвав немалое удивление участников Конгресса и многочисленных зевак. По пути произошла техническая заминка, и Р. Эрнст, не ведая причин, пошутил: «Ну что, уже и напали на нас?». Надвигались сумерки и наши пригороды, сильно отличающиеся не только от швейцарских, выглядели уже не столь удручающе, а даже где-то романтично и живописно (что было отмечено Барбарой на обратном пути, когда они возвращались другой, более длинной, но более безопасной ночью, верхней дорогой, минуя Университетскую обсерваторию).

Когда мы подъехали к даче, было уже около восьми вечера, и подготовка к ужину была в полном разгаре. Как всегда, не хватило «пяти» минут. Бросив взгляд на зал, и оценив то, что уже сделано за четыре часа, я обомлел и с благодарностью отметил предусмотрительность Саши Гуревича*, который попросил Андрея Белова* (который, как выяснилось позже, оказался действительно мастером, и не только в поварском деле) приехать пораньше и помочь в подготовке ужина. Наиболее опытные и решительные российские профессора ринулись каждый на свой лад готовить на стол закуски, и жена только ахнула, увидев в тарелках огромные куски нарезанных овощей. У нас было немного времени для осмотра местных достопримечательностей и дома. И уже не первый раз обнаруживаю, что иностранцы, даже те, кто бывает в России часто, очень мало знают о нашем быте, традициях и т.п. (наверное, и мы в их глазах так выглядим, хотя многие из нас гордятся своими познаниями о странах, где бывали, и внешне это выглядит весьма убедительно). Я, конечно, посетовал, что участок мал (примерно 3 сотки), на что Р. Эрнст возразил, что, по меркам Швейцарии, это совсем неплохо. Там действительно каждый клочок земли в пригородах ухожен – сам видел. Когда я с гордостью сообщил, что все эти сооружения

* Представители фирмы «Varian, USA» в Москве.

воздвигнуты, в основном, мной и сыновьями, он воскликнул: «А когда Вы работаете?», но тут же смягчился, узнав, что это – «долгострой», и работы велись только во время летних отпусков.

До этого мы изрядно намерзлились во время паровой прогулки по Волге. Просторный рубленый дом был протоплен (Х. Грисингер весь вечер прислонялся к теплой стенке деревянной печи). Мне пришлось долго объяснять, что это традиции нашей средней полосы – строить дачи, и дачи, как правило, скромные. И приезжаем мы сюда только летом, в основном, чтобы провести уикенд (конец недели) да погулять с друзьями – сам же я живу здесь только летом, езжу отсюда на работу, но основное место обитания – городская квартира (apartment). Мне кажется, что он был искренен и прав, когда говорил, что это не позволительная и не оправданная в их условиях (в Швейцарии) трата средств (дачные поселки в пригородах я встречал в Германии и Чехии, но они выглядят скромнее, чем в России).

Предложение «попариться в бане» было принято, но сама процедура отложена до следующего раза из-за ограниченности во времени: dead line – 10.00 р.м. – ясно дал понять Р. Эрнст еще в городе. Ужин, на мой взгляд, вполне соответствовал месту, времени и обстоятельствам. Почти на природе, но с комфортом, особенно, если учесть, что после 4-часовой прогулки на пароме все промерзли на пронизывающем холоде; на столе дичь, рыба, овощи, зелень со своего участка, хотя Барбара шутливо заметила во время осмотра грядок, что мы находимся в стране «вечно зеленых помидор» (что правда, то правда).

Остатки естественной в таких случаях напряженности исчезли уже после первого тоста, и далее все закружилось, будто мы не раз встречались в такой компании. С языком общения проблем не было. Как обычно, смесь русского с английским и наоборот. Но сильно выручил взявший на себя функции ведущего Н.М. Сергеев, недавно вернувшийся из Англии, где он изрядно и с успехом поупражнялся в английском. Много работы оказалось у нашего бессменного ЯМР фотолетописца Гены Бородкина*. Каких только ракурсов там не было. Вот бы посмотреть все это всем вместе...

За столом неожиданно выяснилось, что не все знают, что такое стерлядь, и что она еще вчера плавала вблизи дачи в Волге. Андрей Белов «углубил» свои познания в области анатомии рыб, узнал, где у стерляди желчный пузырь, но это меня не удивило: как-то в молодости нам пришлось показывать одному незадачливому

* Научный сотрудник лаборатории ЯМР НИИ ФОР Ростовского-на-Дону университета (ныне ЮФУ).

специалисту из охотничьей инспекции, где у окуня находится подобный орган. Не сразу удалось убедить иностранных гостей, что и дичь недавно бродила в окрестностях Казани, и что мне пришлось за ней изрядно побегать (своим это было известно ранее). Х. Грисингер долго выведывал секрет фирменного вишневого варенья, упорно путая его с известным ему джемом. Андрей Белов проиграл пари в 100 долларов подруге моего сына Лене: он никак не мог поверить, что столь длинные элегантные ногти на пальцах – собственные и не мешают на кухне (Лена, как и он, также приехала заранее помогать, и ее усилия не остались незамеченными). В разгар ужина выяснилось, что Барбара не ест мяса и тут, как она призналась, ей удалось, наконец-то, основательно поесть (в числе прочих рыбных блюд была и царская уха). Р. Эрнст заявил, что готов остаться поработать у нас в лаборатории, если ему будут каждый день подавать такой ужин. Я тут же принял предложение под насмешливый гул застолья: до меня не сразу дошло, что если бы мне и удалось это осуществить, то я нарушил бы хрупкое экологическое равновесие в округе. Как-то само собой получилось, что начались беседы на научные темы (Н.М. Сергеев[∞], А.С. Арсеньев[∞], А.В. Кессених[∞]), Л.Е. Ниворожкин* курировал садовую тему. Ну а иностранных гостей больше занимали обычные житейские темы, кулинарные традиции и прочее. Естественным образом уговор с Р. Эрнстом о «демократичности застолья» без чьих-либо видимых усилий соблюдался и, может быть, поэтому время «party» давно перевалило за 22.00. Уже перешли к подготовке к чаепитию, где Барбара показала себя знатоком и активно помогала, несмотря на энергичные протесты моей жены Тани. Барбара время от времени поглядывала на часы (мне было известно, что их связывала необходимость вернуться в Казань к определенному времени). К полуночи она не выдержала и под возглас Р. Эрнста: «А что, уже 10 р.м.!» (десять вечера) – приступила к завершающей фазе любого застолья. Вместе с иностранными гостями отбыли и некоторые наши (Володя Клочков, Фарида Каратаева и А.В. Кессених).

А дальше, дальше была баня с массажем, который, как выяснилось, был запрограммирован А. Беловым – кудесником в этом деле. Гости, чередуясь, заходили и выходили из парной. Блаженный стон, по свидетельству соседей, раздавался в ночной тиши по всей округе (музыку Барбара «вырубил» сразу, как только сели за стол и ее больше не включали). На рассвете, когда моя жена всех уложила

* Зав. лабораторией ЯМР НИИ ФОХ Ростовского-на-Дону университета (ныне ЮФУ).

спать и начала «инспекторскую» поверку, обнаружился Гена Бородкин, томно развалившийся в уже остывшей бане. Ему-то и не досталось комфортабельного ночлега, и он все время скатывался с постели на голый пол мансарды.

А утром... Утром все как обычно. Гена двинулся «пешком по шпалам», и мы настигли его по дороге. Утреннее заседание, на котором кое-кому предстояло выступить, а остальным из чувства солидарности присутствовать (правда, не всем это оказалось под силу).

В последующие дни на мое предложение узнать поближе город и университет Р. Эрнст живо откликнулся, воскликнув: «А ну его, этот ЯМР, уже надоело» (это в моем переводе). Мы решительно пропустили ряд заседаний, но доклад своего соотечественника Э. Швайгера пропустить он не пожелал. Эрнст весьма удивился масштабам нашего университета и физфака в особенности (на крыше физкорпуса – самой высокой точки города мы сделали историческое фото, на буклете физфака он написал чудесное пожелание студентам-физикам). Потом посетили могилы Н.И. Лобачевского и С.А. Альтшулера. Во время посещения музеев и лавки Художественного фонда обнаружили профессиональные познания Р. Эрнста в живописи, а усилий гидов и переводчиков, не говоря уже о моих познаниях, и не только в плане английского, явно не хватало, чтобы удовлетворить его любопытство при посещениях церквей и мечети. Были и многочисленные интервью местному телевидению и газетам, в которых мне сильно помог Н.М. Сергеев и профессор моей кафедры М.С. Тагиров*, где естественным образом проявились и неподдельная искренность Р. Эрнста, его доброжелательность, остроумие и простота (не путать с панибратством).

* Ныне зав. кафедрой квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского университета.

1995 г.

Ю.Ю. САМИТОВ – ПУТЬ В НАУКЕ*

Ю.Ю. Самитов[∞] родился 5 апреля 1925 г. в г. Вятка (ныне г. Киров). Там же начал учебу в школе, но окончил ее уже в Казани в 1942 г., куда к тому времени переехали его родители. Будучи школьником, Ю.Ю. Самитов работает инструктором радиолaborатории на Станции юных техников. Эта «ранняя» любовь к радиотехнике в дальнейшем станет определяющей в его научной судьбе, и сохранит он ее до последних дней своей жизни.

1942 г. По призыву к городской молодежи он работает трактористом МТС Высокогорского района ТАССР. И это, видимо, не случайно. Многие у нас помнят его привязанность к технике вообще, а к средствам передвижения в особенности. Его лодочный мотор и автомобиль были всегда в отличном состоянии.

В том же году он уходит добровольцем в Красную армию, а в 1943 – 1944 гг. – курсант-стажер, авиамеханик в составе 321 действующей авиадивизии на Западном фронте. В 1945 году демобилизован из рядов Красной армии как нестроевик. В 1946 – 1951 гг. Ю.Ю. Самитов – студент физмата КГУ, и уже в 1954 г. он досрочно завершает аспирантуру под руководством А.Г. Шафигуллина на кафедре молекулярных и тепловых процессов с защитой диссертации.

Жизненный путь Самитова в эти годы в основных чертах характерен для поколения 20-х годов: учеба, прерванная войной, ясное видение цели и упорное ее достижение. Быть может, у Ю.Ю. Самитова и некоторых его однокурсников, хорошо известных нам ученых (Н.Н. Непримеров, Р.Ш. Нигматуллин и др.) это было выражено более ярко и совпало с их творческими возможностями. Начиная со студенческих лет, когда Самитов был Сталинским стипендиатом, университетская и республиканская хроника отмечают выделяющиеся на общем фоне работы молодого научного сотрудника. В 1954 – 1957 гг. он работает преподавателем на той же кафедре и, будучи доцентом, выезжает на преподавательскую работу во Вьетнам. Но работа там длится недолго, до 1958 г., так как к тому времени

*А.В. Аганов. Текст доклада на II Всероссийском семинаре «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» с участием зарубежных ученых, посвященного 70-летию Ю.Ю. Самитова. Опубликовано в материалах семинара в специальном выпуске «Новости ЯМР в письмах», Казань 5 – 7 апреля, 1995 г.

Ю.Ю. Самитов получает предложение от Б.А. Арбузова организовать лабораторию физических методов исследования, основу которой должны были составить радиоспектроскопические методы, и он спешит вернуться на встречу со своим будущим. Рекомендацию Самитову дал С.А. Альтшулер.

Первоначальный состав лаборатории был немногочисленным:

1957 г. – А.И. Коновалов (синтез органических соединений), Е.А. Бердников (синтез и полярография); А.И. Абдулнасыров (техника ЯМР спектроскопии);

1956 г. – Э.Г. Яркова (методы ИК-спектроскопии);

1960 г. – А.Н. Верещагин (синтез и электрооптические методы исследования);

1960 г. – Р.М. Аминова (ЯМР, теоретические расчеты);

1962 г. – А.А. Мусина (экспериментальные методы ЯМР).

Аспиранты и студенты.

1960 г. – Т.В. Зыкова, (КХТИ);

1960 г. – А.В. Аганов, (КГУ);

1962 г. – Д.И. Ибраимов, (г.Ош, Киргизия).

Случайно ли выбор пал на Ю.Ю. Самитова? Вряд ли. Об этом свидетельствуют его первые публикации.

1952 г. Первая научная статья посвящена вопросам ядерного магнетизма*. И хотя последующие работы и первый законченный труд – кандидатская диссертация – к магнитному резонансу отношения не имели («Кондуктометрия на высоких частотах и ее применение к химической кинетике», 1954 г.), тем не менее их общая физико-химическая направленность была очевидна. По роду научной деятельности Ю.Ю. Самитов в то время был ближе к химии, чем кто-либо другой из подающих надежды молодых казанских физиков. А ему было тогда 32 года.

Здесь, справедливости ради, нужно сказать, что работа под непосредственным руководством и с участием Бориса Александровича в значительной мере предопределила невероятно быстрые темпы и эффективность работ в этом направлении. Основные причины были в следующем. Большая часть химических исследований в Казани координировалась Б.А. Арбузовым и, естественно, была прекрасная возможность коррелировать физико-химические исследования со всеми химическими. По сути дела, создав в Казани научное направление – физические методы

* Самитов Ю.Ю. К вопросу оценки времени спин-спиновой релаксации и внутренних магнитных полей // ЖЭТФ. 1952. Т.23. С.734.

исследования в химии, Арбузов раньше многих других в стране оценил возможности ЯМР и предоставил режим наибольшего благоприятствования в работе. Каждый, кто работает в этой области, понимает, что это означает.

Вернемся к началу работ в области применения магнитного резонанса. В 1953 – 1956 гг. за рубежом вышла серия статей, которые открывали широчайшие горизонты приложения спектроскопии ЯМР в химических исследованиях. Это работы Х. Гутовского, Дж. Мак-Колла, Ч. Сликтера, Х. Мак-Коннела, Дж. Шулеры и других. Появились первые коммерческие спектрометры ЯМР. Фирма «Вариан» выпускает первый спектрометр в 1952 г. (30 МГц). В 1956 г. ими уже создается прибор на 40 МГц, в 1958 г. первый прибор выпускает английская фирма «Мюллерд» (30 МГц), в 1959 г. – Джеол (Япония) (40 МГц) и Трюб-Тойбер (Швейцария). Все эти спектрометры работали на постоянных магнитах. Естественно, о покупке зарубежных приборов в те годы не могло быть и речи.

У нас в стране работы в этой области относятся к периоду 1956 – 1960 гг. Начало им положили конструкторские разработки приборов, в том числе в нашей лаборатории.

В первое десятилетие (1958 – 1969 гг.) работа Ю.Ю. Самитова отличалась широким диапазоном областей применения и высочайшей интенсивностью. Рабочий день редко заканчивался ранее 10 часов вечера. Выходные были крайне редки. Число сотрудников, дипломников, аспирантов и научных работников, с которыми велись совместные исследования, лавинообразно нарастало. Поле деятельности в эти годы можно приближенно представить следующим образом. Это, прежде всего, собственные исследования, которые можно сгруппировать по четырем, в известной мере, самостоятельным разделам:

- разработка аппаратуры;
- исследования структуры органических соединений;
- кинетика, динамика, межмолекулярные взаимодействия;
- теоретические расчеты ЯМР-спектральных параметров и корреляция последних с электрическими и магнитными свойствами связей и атомных групп;

Далее внешние связи, которые включали:

- совместные исследования по тематикам других научных учреждений;
- научные консультации;
- рецензирование, оппонирование и т.д.;
- научное руководство соискателями со стороны.

И наконец, педагогическая работа, которая включала чтение лекций, руководство многочисленными студентами – курсовиками, дипломниками, аспирантами и т.п., научно-общественная и организационная работа (организация лаборатории радиоспектроскопии в ИОФХ КНЦ АН СССР, 1965 г., участие в работе Совета по РСРП АН СССР, общества «Знание»).

Объяснить такой размах деятельности нетрудно. Центров ЯМР как таковых в стране тогда практически не было, а о возможностях ЯМР химики узнавали по возрастающей. Ну, а работу Самитов всегда любил.

В последующие годы, когда появились сильные ЯМР центры в Москве (МГУ, ИХФ, ИНЭОС), Ленинграде (ЛГУ, ЛТИ), Таллине (Институт кибернетики АН ЭССР) и в других местах, работа вошла в нормальное русло с акцентом на собственные исследования и поддержку исследований с помощью ЯМР в Казани. Но, тем не менее, она по-прежнему велась весьма интенсивно вплоть до 1978 года. Тогда Ю.Ю. был уже серьезно болен, и после 1980 г. он сосредоточил свои усилия на завершении главных своих исследований последних лет, включавших корреляции «спектр – структура» в ФОС, и написании книги по ЯМР спектроскопии. Книга по замыслу должна была включать все области приложения ЯМР в органической химии. К сожалению, он успел завершить только первую главу*, включавшую его любимую тему: «КССВ и структура молекул».

А сейчас хотелось бы несколько подробнее осветить основные направления исследований, выполненных им с сотрудниками лаборатории. Безусловно, на первом плане было создание **экспериментальной базы исследований**. По данным авторитетного специалиста в области отечественного ЯМР приборостроения А.Н. Любимова практически одновременно начались разработки спектрометров ЯМР высокого разрешения в Москве, Ленинграде, Казани и Таллине. Но первые успешные результаты были достигнуты почти одновременно Ю.Ю. Самитовым (ПТЭ. 1961. №5. С. 100), работавшим практически с одним лаборантом, но, безусловно, самородком-электронщиком А.И. Абдулнасыровым, а также группой Л.Л. Декабруна (ПТЭ. 1961. №1. С. 122) в ИХФ АН СССР. В эту группу входили ставшие в дальнейшем известными специалистами в области ЯМР спектроскопии чл.-корр. АН СССР В.Ф. Быстров,

* Книга была издана в 1990 г. в Изд-ве КГУ под названием «Стереоспецифичность констант ядерного спин-спинового взаимодействия и конформационный анализ» (науч. ред.: А.В. Аганов, Р.М. Аминова).

Г.У. Степанянц. Вскоре наш первенец – лабораторный ЯМР спектрометр был модифицирован аспиранткой Т.В. Зыковой для наблюдения спектров ЯМР ^1H с развязкой от ядер фосфора Р-31 и косвенной регистрацией химического сдвига фосфора-31 (1964). На этом приборе велись записи спектров Н-1 и Р-31 для химиков не только Казани, но и многих других регионов страны.

В дальнейшем были изготовлены несколько ЯМР спектрометров. Один по заказу предприятия в г. Бийск (Ю.Ю. Самитов, А.И. Абдулнасыров и др.), другой для ИОФХ и потом переделан там же на ядра фосфора-31 (Ю.Ю. Самитов, А.И. Абдулнасыров, А.А. Мусина, 1965 – 1966). И, наконец, был изготовлен спектрометр, предназначенный для температурных исследований в лаборатории ИСОС (1965 г., Ю.Ю. Самитов, А.В. Аганов, Л.И. Виноградов).

Следует отметить, что в начальном периоде были также подготовлены для специальных исследований ЭПР спектрометры 3-сантиметрового и метрового диапазонов и спектрометр ЯМР широких линий (Ю.Ю. Самитов, А.В. Аганов, 1960 – 1962). Завершают этот период работы по разработке системы внешней (как в спектрометрах серии А-60) и внутренней (серии НА-100D) стабилизации резонансных условий на базе спектрометра ЯМР-КГУ-1 (совместно с А.И. Хаяровым, 1968 – 1969 гг.). Уже был создан макетный вариант спектрометра. Рубеж 70 – 80 гг. был для лаборатории драматичным. Для нас становилось очевидным, что возможности спектрометров на базе серии ЯМР-КГУ исчерпаны. Появились возможности для приобретения импортного прибора. Но, тем не менее, Самитов настаивал на продолжении начатых работ*.

Эта идея не находила поддержки у сотрудников, и это вполне естественно: сделать быстро в лабораторных условиях современный ЯМР спектрометр было невозможно из-за отсутствия технологической и элементной базы, которая к тому времени сильно отличалась от той, которая была в 60-х годах. Но этого Юсуф Юнусович никак не хотел принять. И все же покупка импортного спектрометра состоялась. И начался новый этап в исследованиях и новый этап конструкторских работ, теперь уже по расширению

* Ю.Ю. Самитов был сторонником использования постоянных магнитов. Главный аргумент – экономия электричества. О физико-технологических ограничениях при создании магнитов с высокими полями и пригодных для ЯМР высокого разрешения тогда еще не было известно. Как показало время, эта задача оказалась весьма сложной, и, например, фирма «Брукер» прекратила разработки постоянных магнитов, достигнув рабочих частот 90 Мгц на протонах.

возможностей спектрометра НА-100D фирмы «Вариан» (США). В довольно короткий срок (4 года) были изготовлены системы двойного гетеро- и тройного гомо-гетероядерного резонансов для изучения ФОС, измерения селективных времен релаксации T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$, INDOR Экспериментов, реализации метода переноса намагниченности и т.д. В этой работе принимали участие практически все экспериментаторы лаборатории, но более всех А.И. Хаяров, Р.Х. Садыков и затем А.А. Мусина, В.Н. Зинин, А.В. Аганов. В эти годы совместно с В.Н. Зининым и Р.Х. Садыковым был изготовлен ЯМР спектрометр на ядрах фосфора-31 (1973 – 1974 гг.). И вновь у Ю.Ю. Самитова возникла идея создать ЯМР спектрометр по типу НА-100D, но она ни у кого не встретила поддержки, и прежде всего у В.Н. Зинина, которому планировалось поручить его разработку. Это обстоятельство послужило поводом для перехода Зинина в ИОФХ, где к тому времени появился спектрометр фирмы «Тесла».

В 1978 – 1979 гг. начался следующий этап исследовательской работы, который был связан с передачей с биофака в лабораторию ИСОС спектрометра фирмы «Брукер» WH-90. Пришел он «голый», и началась традиционная для лаборатории работа по расширению его возможностей с целью проведения специальных температурных измерений, измерений T_1 , T_2 и т.п. Эти работы производились уже по инициативе самих сотрудников, прежде всего, П.П. Чернова и А.В. Аганова, но инициатива была поддержана.

Теперь мы приобрели Юнити-300 фирмы «Вариан», США. Сохранятся ли традиции по модернизации приборов? Время покажет*.

Следующий раздел – исследования структуры органических соединений. Первые Казанские публикации в этой области датируются 1961 г.** Вероятно, они из числа первых в стране в соответствующей области приложения ЯМР в органической химии. Нужно отметить и один из первых обзоров в этой области, опубликованный Ю.Ю. Самитовым совместно с Б.А. Арбузовым в журнале «Природа» (1964. №6. С. 13).

* Спектрометр был куплен в 1990 г. Традиции были продолжены, но не в лаборатории. Р.Х. Садыков организовал фирму, производящую ЯМР спектрометры и томографы. Юнити-300 не нуждался в модернизации. В настоящее время работы по созданию и модификации приборов в нашей ЯМР группе не ведутся, но активно ведутся в группе проф. В.Д. Скирды (примечание автора).

** Ю.Ю. Самитов, Б.А. Арбузов, З.Г. Исаева. ДАН СССР. 1961. Т. 137. С. 689.

В этой области Самитовым было опубликовано наибольшее число работ. Необходимо сказать, что установление структуры молекул для него, как физика, не было единственной целью. Главным в те годы было установление стереохимических и спектральных закономерностей и, в конечном счете, корреляций «спектр – структура» и их физическое обоснование. Центральное место здесь занимают КССВ самого различного типа. Эта тема лейтмотивом проходит через все научное творчество Ю.Ю. Самитова. Значительная часть экспериментальных исследований выполнена им самим. Другая часть – совместно с А.А. Мусиной (Нафиковой), О.И. Даниловой, Ф.Х. Каратаевой, Т.А. Зябликовой. Эти результаты нашли достаточно полное отражение в уже цитированной монографии. В 1982 – 1983 гг. Ю.Ю. Самитов настойчиво предлагал заняться проблемой использования прямых ^{13}C - ^{13}C КССВ в стереохимических исследованиях. И лишь отсутствие технических возможностей не позволило приступить к ее решению.

Теоретические расчеты ЯМР спектральных параметров и их связь с электрическими и магнитными свойствами. Работы в этом направлении с самого начала велись совместно с Р.М. Аминовой. На начальном этапе, а первая работа датировалась 1962 годом*, это были расчеты изменения неэквивалентности протонных химических сдвигов в геминальных фрагментах на основе приближенных методов оценки магнитных и электрических эффектов по формулам Мак-Коннела и Бакингама–Машера. Далее им (совместно с Р.М. Аминовой) был развит другой подход – недипольное приближение для оценки магнитных вкладов в константу экранирования. Логическим завершением начального цикла работ с использованием этих подходов к изучению структуры органических соединений вместе с другими исследованиями и аппаратными разработками была защита Ю.Ю. Самитовым докторской диссертации в 1967 году. Это одна из первых докторских диссертаций в СССР, целиком посвященная ЯМР спектроскопии. Несколько позднее были начаты разработки более строгих квантово-химических подходов в оценке влияния магнитных и электрических свойств связей и групп атомов на константу экранирования, а затем и теоретические расчеты угловых зависимостей различных типов КССВ. Эти работы велись, в основном, Р.М. Аминовой под общим руководством Юсуфа Юнусовича. В работе принимали участие Р.К. Сафиуллин и А.Ю. Садыкова (Самитова). Теоретические исследования ЯМР

* Б.А. Арбузов, Ю.Ю. Самитов, Р.М. Аминова. ДАН СССР. 1962. Т. 143. С. 336.

параметров интенсивно ведутся в настоящее время с применением современных методов квантовой химии.

Кинетика, динамика, межмолекулярные взаимодействия. Эпизодически кинетические эксперименты проводились еще в 1960 г., но систематические ЯМР исследования с вариацией температуры относятся к 1964 – 1965 гг. (совместно с А.В. Агановым, в дальнейшем курировавшим эту тематику), и первая публикация датирована 1968 г.* С этого времени берет начало направление исследований – ДЯМР в современном представлении. После серии квалификационных работ, выполненных с помощью ДЯМР в классическом варианте (А.В. Аганов, А.А. Мусина, Н.К. Тазеева, В.В. Клочков), были адаптированы или разработаны другие модификации ДЯМР – измерение T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$, методы переноса намагниченности и т.д. (Р.Х. Садыков, А.И. Хаяров), а также выполнены работы, в которых изучались дисперсионные эффекты в системах с химическим обменом (Ш.С. Бикеев, Р.Н. Ихсанов). Работы в этом направлении активно продолжаются.

Исследования межмолекулярного взаимодействия были начаты Ю.Ю. Самитовым в лаборатории еще в 1963 г. совместно с Б.А. Арбузовым и А.И. Коноваловым. В последующем эти вопросы фрагментарно входили во многие исследования, проводимые в лаборатории, но специального характера не носили. Но они всегда находили поддержку Самитова. В настоящее время такие исследования в более широком плане ведутся в двух различных направлениях под руководством А.В. Аганова и В.В. Клочкова (термодинамика молекулярных превращений) и А.И. Коновалова и Б.Н. Соломонова (термодинамика растворов).

На этом хотелось бы ограничиться обзором ранних работ, проведенных Самитовым с сотрудниками. Общую картину может дать перечень диссертационных работ, выполненных в лаборатории, большей частью под его руководством или с его участием в качестве соруководителя (консультанта):

1966 г. Т.В. Зыкова. Изучение строения ФОС методом ЯМР.

1967 г. Ю.Ю. Самитов. Спектры ЯМР и стереоизомеры молекул. Докторская диссертация.

1968 г. Д.И. Ибраимов. Исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах парамагнитных ионов и свободных радикалов.

* Ю.Ю. Самитов, А.В. Аганов и др. ДАН СССР. 1968. Т. 180. С. 1122–1125.

1969 г. Р.М. Аминова. Некоторые вопросы ядерного магнитного экранирования молекул.

1969 г. А.В. Аганов. Исследование инверсии циклических молекул методом ЯМР.

1974 г. Н.К. Тазеева. Исследование пространственной структуры и псевдowращения молекул мышьяксодержащих соединений методом спектроскопии ЯМР.

1975 г. Р.К. Сафиуллин. Некоторые вопросы теории КССВ с участием ^{31}P (научные руководители Ю.Ю. Самитов, Р.М. Аминова).

1977 г. А.А. Мусина. Исследование констант магнитного экранирования и спин-спинового взаимодействия в ядерной спиновой системе ^{31}P - ^1H .

1980 г. Т.А. Зябликова. Динамическая гетероспиновая развязка ^1H - $\{^{31}\text{P}\}$.

1980 г. В.В. Клочков. ДЯМР средних гетероциклов(O,S,Sb), подверженных многопараметровому обмену (научные руководители Ю.Ю. Самитов, А.В. Аганов).

1981 г. О.И. Данилова. Статическая и динамическая стереохимия замещенных 1,3-оксазинов и их бициклических аналогов.

1981 г. Ш.С. Бикеев. Дисперсия индуцированных лантанидами ЯМР сдвигов и межмолекулярный обмен.

1982 г. Р.Х. Садыков. Стереоспецифичность спин – решеточной релаксации протонов органических молекул в спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

1983 г. А.Ю. Садыкова (Самитова). Расчет магнитных свойств второго порядка локализованных молекулярных фрагментов вариационным методом в базисе гауссовых функций (научный руководитель Р.М. Аминова).

1984 г. Р.Н. Ихсанов. Нелинейные эффекты в ЯМР и методы оценки параметров спектров систем с обменом.

1986 г. А.В. Аганов. Спектроскопия ЯМР и молекулярная динамика органических производных элементов V и VI групп. Докторская диссертация.

1986 г. А.И. Хаяров. Импульсный и стационарный динамический ЯМР моноциклических фосфоранов (научные руководители Ю.Ю. Самитов, А.В. Аганов).

1988 г. Ф.Х. Каратаева. Конформации 1,3,2-диоксафосфоринанов (IV) и их производных по данным ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C .

Внешние научные связи Ю.Ю. Самитова были весьма обширными и многогранными. Результаты этой деятельности –

становление научных работников высшей квалификация (кандидатов и докторов наук), в научной работе которых значительное место занимала и занимает в настоящее время спектроскопия ЯМР. Наибольшей активности эта деятельность достигла в 1965 – 1976 гг.

Трудно сказать, какая сторона этой деятельности Самитова была более значимой. Но бесспорно, что она по-разному воспринималась его сотрудниками и ближайшими коллегами в Казани.

Эти обширные совместные исследования были начаты еще в 1963 г. Общее представление о них дает перечень научных центров, их руководителей и ведущих сотрудников:

НИХИ им. А.М. Бутлерова при КГУ (Б.А. Арбузов);
КХП и ПЛМ химический факультет КГУ, (А.Н. Пудовик, Р.А. Черкасов и др.);
ИОФХ им. А.Е. Абузова (Б.А. Арбузов, А.Н. Пудовик);
Одесса, ОГУ, ФХИ АН УССР (А.В. Богатский, А.И. Грень, Г.Л. Камалов и др.);
Краснодарский политехнический институт (В.Г. Кульневич);
Волгоградский политехнический институт (А.И. Шрейберт-Рахимов);
Днепропетровский ГУ (И.С. Малиновский);
Саратовский ГУ (Н.К. Скворцов);
Горьковский ГУ (А.Н. Егорочкин);
МИТХТ (Москва) (Б.В. Унковский)
и другие.

Безусловно, центральное место в этом перечне занимает Одесса. Одесский госуниверситет и ФХИ АН УССР. Сотрудничество и дружба Юсуфа Юнусовича Самитова и Алексея Всеволодовича Богатского заложили основы последующих ЯМР стереохимических исследований. Было выполнено множество диссертационных работ, включая докторские диссертации Ю.Ю. Самитова и А.В. Богатского и ряда других одесских химиков-органиков.

Может показаться странным, что я не выделил период интенсивных исследований, проводимых совместно с нашими коллегами из КГУ, НИХИ, ИОФХ. Но эта работа лишь условно может быть отнесена к внешней деятельности, так как их общее руководство и координация осуществлялись Б.А. Арбузовым и А.Н. Пудовиком.

Отношение к этой «внешней» деятельности Юсуфа Юнусовича со стороны своих химиков и сотрудников было однозначно отрицательное. Это легко объяснимо. Возможности записи спектров и помощь в их анализе были ограничены во всех отношениях. Первым приходилось дожидаться «милости» и своей очереди. Другим

немногочисленным сотрудникам лаборатории – выполнять работу, к итогам которой мы, как правило, отношения уже не имели. Разумеется, свои исследования нам приходилось проводить во вторую очередь и зачастую «партизанскими» методами. Оправданий тому я сейчас не нахожу, а объяснение очевидно. У Ю.Ю. Самитова была цель – построить единую стереохимическую и спектральную схему, в основе которой лежали бы спектро-структурные корреляции. Нужны были соединения, много соединений, разных и большей частью модельных. «Обладатель» таких соединений имел всегда приоритет. «Происхождение» владельца и принадлежность к тому или иному ведомству особого значения не имели.

Нередко это сотрудничество перерастало в более тесное общение и принимало формализованный характер в виде научного руководства (или консультирования) диссертантами, которые в одиночку пробивались на «научный Олимп». Таким соискателям был нужен авторитетный «шеф» – научный руководитель. Это, большей частью, были сложившиеся специалисты, работа которых была связана с созданием спектрометров, например, Ю.В. Белов и Ю.Л. Клейман из ЦИА АН СССР (Ленинград).

По очевидной причине особого восторга у нас эта сторона деятельности Самитова не вызывала. Большое место в его работе занимало оппонирование и рецензирование диссертационных работ и просто экспертиза НИР. Немного найдется в стране специалистов в области ЯМР, кто миновал Ю.Ю. Самитова. Надо признать, что он был всегда доброжелателен и объективен по отношению к соискателю. Личные симпатии или авторитет руководителя соискателя значения, мне кажется, не имели. А рекомендации «сверху» в этом плане он вообще не воспринимал. Мы были тому свидетелями.

Мне кажется, что весьма серьезно Ю.Ю. Самитов относился к преподавательской деятельности, которая доставляла ему удовольствие. Он частенько выезжал в командировки и просил прочитать за него лекцию (лекция это «святое» – пропускать было не принято). Но он при этом приговаривал: «Это же Вам ничего не стоит» (так он говорил Розе Аминовой, когда речь шла о курсе квантовой химии). Или: «Это же Вам будет полезно», – так он обращался ко мне, когда это касалось физических методов исследования. Такая форма просьбы немного раздражала, тем более, что это было всегда неожиданностью. Но главное, что нужно отметить, это его долготерпение и требовательность к студентам-курсовикам, дипломникам и соискателям. Все это, к сожалению, в

значительной мере утеряно в нашем поколении. Временами эта сторона его творческой личности входила в противоречие с научной. Нередко он настаивал на необходимости обучающих, в прямом смысле этого слова, элементов в научной статье. Даже в тех случаях, когда, на наш взгляд, это было излишним.

Отдельного разговора требует общественно-научная и организационная работа Ю.Ю. Самитова, поскольку она проходила не очень заметно, без внешних, в нынешнем понимании, атрибутов.

Научно-организационной работе в своем коллективе Самитов не придавал серьезного значения, полагая, что она должна идти по принципу самоорганизации и саморегулирования. В этом, конечно, есть свои положительные и отрицательные стороны. Но он очень серьезно относился к созданию новых коллективов в других учреждениях. Он принимал деятельное участие в создании лаборатории радиоспектроскопии в ИОФХ (1965), которой потом руководил длительное время, оказывал практическую помощь многим, вновь создаваемым в стране, коллективам. Я думаю, что он был активным членом Совета по радиоспектроскопии АН СССР. К сожалению, главная идея, которую он вместе с Л.Л. Декабруном пытался осуществить – привлечь внимание к проблемам аналитического приборостроения в нашей стране и что-то в этом направлении сделать, так и не нашла поддержки у руководства страны. Он был также активным членом специализированных докторских советов на физфаке КГУ и в КАИ.

Все годы работы в университете Ю.Ю. Самитов, по существу, занимался одним видом общественной работы: он был активнейшим членом общества «Знание». По-моему, это вполне соответствовало его пониманию роли ученого в обществе. И все же я был бы не искренен, если бы не попытался посмотреть на личностную сторону жизни и деятельности Самитова с высоты прожитых лет, поскольку проработал с ним почти 25 лет.

Было принято считать, что он трудный человек. Действительно, со многими его подходами к решению различных проблем в то время было трудно согласиться, но сейчас все это можно не только объяснить, но и во многом оправдать. Не во всем, конечно. Он трудно воспринимал критику вообще и свои нечастые ошибки. Долго адаптировался к идеям и не спешил их реализовывать, если они исходили не от него, с трудом менял свою точку зрения. И все, кто работал с ним, были вынуждены находиться постоянно в «борьбе» с ним. Но он был предсказуем, так как был человеком со своими принципами. Его отношение к какому-либо вопросу можно было

всегда «просчитать». А это очень важно. Каждому следовало лишь выбрать свою, безопасную дистанцию в общении и совместной работе.

Это была очень интересная личность. Он профессионально интересовался проблемами истории, языка, культуры. Прежде всего, конечно, стран Востока и Азии. Он себя считал болгаринoм, а не татаринoм. Будучи ярoм сторонником национальной независимости и самобытности, он чрезвычайно серьезно относился к проблемам русского языка и языков вообще. Его русской речи могли бы позавидовать многие из русскоязычных.

Свои общественно-политические взгляды он не очень скрывал, но и не пропагандировал: многое из того, что мы сегодня читаем и слышим, я от него слышал два десятка лет назад. Внутренне к сегодняшним событиям он был готов, видимо, давно.

2003 г.

Б.А. АРБУЗОВ: У ИСТОКОВ ЯМР*

При упоминании имени Б.А. Арбузова у меня перед глазами сразу возникает образ высокого, слегка сутуловатого, худощавого человека, неторопливо шагающего через перекресток улиц Ленина и Лобачевского с охапкой журналов под мышкой и стареньким школьным портфелем в другой руке. Это был путь из Бутлеровского института на химический факультет, где размещалась кафедра органической химии и проблемная лаборатория исследования структуры органических соединений (ПЛИСОС), из окон которой в к. 30 мы это и наблюдали. Именно наблюдали, так как это происходило регулярно и в одни и те же часы, и сопровождалось обходом «владений», беседой практически с каждым сотрудником. А запомнилось это, видимо, потому, что при его появлении в химическом корпусе многочисленные любители «перекуров» мгновенно рассыпались по рабочим местам. Правда, его праведный гнев по случаю безделья к нам физикам, волей судеб связавшим свое будущее с химией, имел весьма условное отношение. Хорошо известно его доброжелательное и всепрощенческое отношение к Ю.Ю. Самитову и его сотрудникам. Да, пожалуй, и ко многим, кто внедрял физические методы в химические исследования. Не случайно, ведущее положение Казани в этой области исследований ассоциируется с именем Б.А. (между собой Бориса Александровича мы называли только так). Вряд ли найдется какой-либо город в бывшем СССР, где в столь концентрированном и ярко выраженном виде были объединены химия и физика. Поскольку мы находились в несколько привилегированном положении и занимались, большей частью, своими проблемами (физическими аспектами), а не собственно химией, не было и жесткой детерминированности во взаимоотношениях. Мои воспоминания могут заметно отличаться от воспоминаний моих коллег – химиков, которые находились под мощным прессом Б.А. Поэтому, но и отчасти потому, что меня судьба свела с Б.А. еще в 1959 г., когда я был студентом II курса физфака. Как известно, воспоминания молодости наиболее яркие, но, в то же время, и не лишённые идеализации.

* А.В. Аганов в кн.: Б.А. Арбузов – Ученый-педагог. Воспоминания учеников, коллег и сотрудников. Издание Казанского университета, 2003. С. 137–141.

У истоков ЯМР высокого разрешения в Казани, безусловно, стоял Б.А. Арбузов. Это он пригласил (по рекомендации С.А. Альтшулера) блестящего выпускника физмата Ю.Ю. Самитова, который в очень сжатые сроки вместе с немногочисленной группой энтузиастов создал один из первых ЯМР спектрометров в нашей стране. По тем временам это была непростая технико-технологическая задача. Достаточно отметить лишь полный цикл изготовления постоянного магнита с магнитным полем высокой однородности. В немалой степени дело двигалось быстро и потому, что под каждой заявкой, каждым письмом стояла подпись Б.А. – в те годы всемогущего в Казани человека. Дальнейшее развитие спектроскопии ЯМР проходило также под его большим влиянием. Когда он приносил к нам в лабораторию ИСОС очередную партию научных журналов «J. Chem. Phys.» и «JACS» (в то время это были основные журналы, где публиковали статьи все основоположники ЯМР), первый из них оставался в лаборатории навсегда (журналы 1962 – 1965 гг. до недавнего времени находились в библиотеке лаборатории), он давал и ссылки на работы, которые конкретно касались кого-либо из нас, задавал вопросы, которые иногда ставили в тупик, а поэтому не разобраться со статьей до следующей встречи было недопустимо. Помню, как все мы были в замешательстве, когда он спросил: «Можно ли наблюдать ЯМР тела человека?» И услышав нечленораздельное, что этого не может быть, он дал ссылку с просьбой дать комментарии. Надо признать, что в те далекие годы в такую возможность, кроме разработчиков томографии, никто не верил. Достаточно упомянуть историю отечественной томографии. Эту идею выдвинул впервые В.А. Иванов*, но статья была отклонена рецензентом – известным ученым.

Мне кажется, что к ЯМР Б.А. Арбузов относился как к «истине в последней инстанции». Когда мы наблюдали конфигурационную изомеризацию в ряду 1,3-диоксанов (как потом выяснилось, катализатором оказался йодистый метил, содержащийся в следовых количествах в TMS-эталонном веществе для ЯМР спектроскопии), все участники семинара заявили, что такого быть не может. Однако Б.А. бросил фразу: «Но ЯМР на это прямо указывает». Так было не раз.

Естественно, наше научное общение относительно долго проходило непременно через Ю.Ю. Самитова. Присутствие его в числе соавторов предполагало, что Б.А. соглашается быть соавтором автоматически (если химическая часть была связана с его

* Н.В. Анисимов. Ядерная магнитная томография – советское изобретение [Текст] // Новости ЯМР в письмах. Казань. 2007. №1–4. С. 1774–1781.

непосредственным участием), либо он даст представление в «Доклады Академии наук СССР, ДАН СССР» (тогда это был наиболее престижный отечественный журнал). Но в те далекие годы поле деятельности в химических приложениях ЯМР было столь обширным, что мы, достаточно многочисленные сотрудники лаборатории ИСОС (нас было тогда 15 – 17 человек), разбрелись вскоре по разным его уголкам и «паслись» там каждый сам по себе. Ю.Ю. Самитов уже не мог, как прежде, отслеживать все направления. И мои контакты с Б.А. стали осуществляться напрямую, поскольку нужно было обсуждать не столько вопросы ЯМР, в которых мы уже неплохо разбирались, а химические аспекты, точнее вопросы выбора модельных соединений под ЯМР задачи, коих тоже еще было очень много. Надо признать, что такое непосредственное общение вызывало у наших коллег-химиков вполне понятную ревность, приводя иногда и к конфликтам. Но дело есть дело, и тут были свои резоны. Так работа продвигалась быстрее, синтетическая часть работ НИХИ и кафедры органической химии все более приближалась к тематике нашей группы ДЯМР и, как показало время, к обоюдной выгоде. Доверие к нам укреплялось, так что вскоре соавторство с Б.А. без Ю.Ю. Самитова становилось правилом. В последующем мы, ЯМР-щики все дальше отходили от сферы химических интересов Б.А. и, как результат, я услышал: «Пора публиковаться без меня». Но возможность представления статей в «Доклады Академии наук» сохранялась.

При первом обсуждении совместной статьи меня поразила феноменальная память Бориса Александровича на первоисточники и педантичность в цитировании, а также требование безупречной аргументации основных положений статьи.

Разумеется, общение с Б.А. не ограничивалось обсуждением только научных вопросов. На мой взгляд, организационными вопросами он занимался даже больше, чем Ю.Ю. Самитов (я имею в виду крупные вопросы, такие как приобретение дорогостоящего оборудования, штаты и т.д.). В годы длительной болезни Ю.Ю. Самитова все вопросы приходилось решать фактически с Борисом Александровичем. В дальнейшем, после ухода из жизни Ю.Ю. Самитова, сохранением автономии группа ЯМР также обязана Б.А. Чего не было, так это частых совместных застолий. Мне лишь дважды пришлось быть их участником – на его 80-летию и на праздновании 30-летия лаборатории. Но запретов никаких не было. В те годы застолья в лабораториях были весьма популярны (известные годы «застоя»). И как-то раз он застал нас за этим занятием – почему-то пришел в нестандартное время после обеда. В такое время он

приходил на химфак только на заседания Ученого совета. Б.А. сильно смутился и извинился, что помешал (приглашение к столу он, конечно, не принял). Мы отмечали очередной день рождения и по этому поводу бестактно заметили, что вот «годы идут». А ему было под 80. Он философски заметил: «Что же с этим поделаешь. Стоит ли огорчаться по этому поводу».

Проблем в жизни возникало немало едва ли не у каждого из нас, а Б.А. был депутатом Верховного Совета СССР. В те годы это много значило. Я не помню случая, когда он кому-либо отказал в поддержке. Были и курьезные случаи. Как-то ему пришлось прикрывать грехи молодости одного из наших сотрудников. Все было сделано так ловко, что мы об этом узнали много лет спустя. Несмотря на исключительную занятость, Б.А. отличался в такой степени пунктуальностью и обязательностью, что она в значительной степени передавалась другим, находившимся с ним в тесном контакте. Сотрудников, опаздывавших на заседание с его участием или на встречу с ним, я не припоминаю.

Говорят и, видимо, это так, он был жестким человеком, и немало тех, кто свои неудачи в жизни связывают с его именем. Думаю, что он был просто прагматиком и жил по правилам того времени. Кто-то вписывался в его жизненную схему, а кто-то нет. Часто вспоминаю его фразу (иногда, при необходимости цитирую), которую он бросил мне при моем переходе из лаборатории химфака на кафедру физфака ее заведующим (около двух лет я не принимал окончательного решения): «Есть ли у Вас уверенность в том, что другой заведующий кафедрой (это были первые в КГУ альтернативные выборы 1985 г.) позволит Вам работать так, как Вы к тому привыкли?» Услышав в ответ «нет», он сказал: «В таком случае лучше самому становиться заведующим». – «А что же с лабораторией ЯМР?» – «Да ничего. Все останется по-прежнему, будет лишь больше работы». Так оно и случилось. Судьба другого нашего сотрудника, вынужденного покинуть лабораторию, была решена задолго до этого случая. Он опрометчиво отказался выполнить задание Б.А., заявив, что это не входит в круг его обязанностей (речь шла о записи спектров соединений по другой тематике).

И еще один случай я часто привожу в пример нынешним научным руководителям, которые начинают свою «руководящую» жизнь с обустройства кабинетов. Мое рабочее место было в к. 30 – его личном кабинете, кабинете зав. кафедрой органической химии, которую он отдал под резиденцию ПЛИСОС. Его рабочий стол, большей частью, занимал в те годы Ю.Ю. Самитов, поскольку Б.А.

работал только в директорском кабинете НИХИ им. А.М. Бутлерова. А так как и Самитов не засиживался подолгу в лаборатории (в те годы профессора могли приходить раз-два в неделю, а остальное время работать дома), то в этом кресле, частенько, сиживал я и некоторые другие смельчаки (это считалось неприличным, но свой стол у нас в те годы всегда был завален железками; но главное, вид из окна был прекрасный). Я спросил Б.А.: «Почему бы не поставить мягкое кресло?» Ответ был прост: «Мягкое кресло для работы мало подходит». В этом я убедился много лет спустя.

2003 г.

ПАМЯТИ С.А. АЛЬТШУЛЕРА*

«Как Ваши дела?» – эта фраза, звучавшая так: «Как Ваши дела?» сразу всплывает в памяти при упоминании имени Семёна Александровича Альтшулера не только у меня, но и у многих, с кем доводилось делиться воспоминанием об Учителе. Была ли это дежурная фраза или действительно она выражала интерес? Скорее всего, последнее, поскольку она никогда не адресовалась при встрече в суете, в спешке, между делом, но лишь тогда, когда была возможность продолжить разговор. Иногда беседа была продолжительной, случайная встреча у выхода из главного здания – вопрос и немое предложение прогуляться по улице по пути домой. Но такие счастливые минуты выпадали не очень часто. Интерес был вполне естественным. Семён Александрович был крестным отцом лаборатории ЯМР на химфаке (он рекомендовал академику Б.А. Арбузову взять в качестве заведующего лабораторией Ю.Ю. Самитова (1957)) – тогда ещё молодого доцента – выпускника, преподавателя физмата.

Это было увлекательное время – период познания и освоения ядерного магнитного резонанса. Работы хватало всем, почти все мы начинали с нуля – и студенты (в числе которых был и я, оказавшись в лаборатории ЯМР в 1960 году), и зрелые исследователи: минимум литературы, отсутствие предшествующего опыта в области магнитного резонанса, у каждого своя, никем не пройденная дорога. Семён Александрович, уже тогда учёный с мировым именем, не мог не интересоваться ходом развития ещё только зарождавшейся ветви Казанской школы радиоспектроскопии, спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

Первые впечатления, конечно, студенческие. По доброй традиции тех лет дружеские вечеринки по случаю какого-либо торжества (встреча Нового года, например) проходили у кого-либо дома, где позволяли квартирные условия (к сожалению, таковых было немного), и мы кочевали из квартиры в квартиру. Поскольку членом компании была Таня Альтшулер, с которой я учился ещё в школе, а потом уже на одном курсе физмата, то очередь дошла и до их

* А.В. Аганов. Воспоминания (памяти С.А. Альтшулера) // в кн.: Семен Александрович Альтшулер (1911-1983). Воспоминания / составитель Т.С. Альтшулер. Казань: ФизтехПресс. 2003. С. 23–28.

квартиры на ул. Бутлерова. Накрытый стол заметно превосходил наши «оргвзносы». Вполне понятно, основные запасы напитков решено было принести позднее. Евгения Павловна и Семён Александрович весьма деликатно извинились, что не могут составить компанию, пожелали хорошо встретить Новый год и без нравоучений удалились. Вернулись они утром, когда в квартире мы уже навели порядок, и большая часть гостей удалилась отсыпаться.

Экзамен по квантовой механике. Ему предшествовал зачет по решению задач у тогда ещё молодого преподавателя А.М. Леушина. Это была многоэтапная почти для всех и каждый раз многочасовая попытка (мне удалось проскользнуть со второго захода). Совсем по-другому проходил сам экзамен. Семён Александрович раздавал билеты и исчезал надолго, иногда на несколько часов. Никаких наблюдателей не было. Это, безусловно, снимало психологическую нагрузку и раскрепощало. А дальше допрос с пристрастием по каждой позиции написанных ответов и смысл шпаргалить пропадал совсем. Правда, это относилось к претендентам на оценку «отлично». Для остальных всё было относительно просто. Женская половина редко достаивалась такой оценки, якобы из принципиальных соображений (такова была молва), поскольку им не дано понять квантовую механику в принципе. Справедливости ради надо сказать, и «неудов» у них не было (нечто подобное я также практикую с теми должниками, коих порой жалко отчислять).

1961 г. Создается новая кафедра радиоспектроскопии и квантовой электроники. Я получаю от Семёна Александровича предложение специализироваться по новой кафедре. Отказываюсь по принципиальным, как мне казалось, соображениям, поскольку как бы уже был при деле. Были и другие моменты. Возможно, это было ошибкой. Предлагаю своих товарищей сокурсников А. Антипина, И. Куркина, Ф. Аухадеева (все они оказались в разное время на этой кафедре).

1969 г. Предстоит защита кандидатской диссертации. Все соискатели обеспокоены одним: как быстрее продвинуться в очереди на защиту. Соискателей в то время было так много, что очередь после представления диссертации шла очень долго (иногда до года). Прихожу к Семёну Александровичу – в то время председателю диссертационного совета с просьбой включить в график защит. Далее диалог:

- Где диссертация?
- Сажусь писать.
- Вот напишете, тогда и приходите.

– Так ведь потом долго ждать очереди.

– Ну что уж Вы так. Как принесете, так всё и решим.

Разговор состоялся в сентябре, диссертацию я подал в марте, а в июне, накануне конференции, посвященной 25-летию открытия ЭПР, для нас, своих, организовали дополнительно заседание диссертационного совета. Но не всё было так гладко. У Юсуфа Юнусовича Самитова (он был моим руководителем) выскочить на защиту было не просто, он выжимал из соискателей всё до капли. И когда я принес уже отпечатанную диссертацию, Юсуф Юнусович заявил, что надо бы ещё поработать. В этом я, конечно, смысла не видел, поскольку, на мой взгляд, работа уже подошла к логическому концу. К тому же диссертация и так разбухла до 165 страниц. Я пожаловался Семёну Александровичу, поскольку всё равно надо было проходить через городской магнитный семинар, которым он руководил. Он пролистал диссертацию, вызвал М.М. Зарипова[∞], предложил ему организовать семинар-предзащиту, поскольку сам он был нездоров (повредил ногу). Чтобы как-то нейтрализовать Юсуфа Юнусовича, Семён Александрович сказал: «Передайте Юсуфу Юнусовичу, что с диссертацией всё в порядке, и есть окошко в июне, а потом с защитой придется ждать долго». При такой ситуации оппонентов пришлось искать самому. Благо, что в те времена не было постерных сессий на конференциях, и всем начинающим предоставлялась возможность выступать с устными докладами принародно, перед широкой публикой. К этому времени я уже трижды делал доклады перед нужной аудиторией. У нас, у всех ЯМР-щиков, были одни и те же проблемы: железки, создание экспериментальной техники, и мы все хорошо понимали друг друга, независимо от возраста и положения. Так что проблем не было. Отзыв третьей организации прислал Э.Т. Липпмаа[∞], ЯМР датчик которого я опрометчиво и не совсем корректно покритиковал в своей статье, но всё сошло с рук. Первый оппонент – Л.Л. Декабрун* – создатель одного из первых отечественных спектрометров ЯМР высокого разрешения. Он сразу же мне ответил в таком духе: кандидатскую степень нужно давать каждому, кто сделает ЯМР спектрометр высокого разрешения. Ну, а из университетских выручил А.И. Маклаков[∞].

В общем, всё обошлось благополучно. Но так случилось, что доклад длился 12 минут вместо отведенных 20 минут. Я этого не заметил, как не заметил и недоумения у членов совета.

* Зав. лабораторией ЯМР спектроскопии ИХФ АН СССР (РАН).

По заведенной традиции – банкет. Как правило, он проходил дома у соискателя (у родителей) или в лаборатории (редко). Заезжаю на машине за Семёном Александровичем. Едем на квартиру к моим родителям (солидную публику приглашать в свою квартиру я тогда ещё не решался). Короткий диалог в машине:

– А что это я к Вам поехал? Я же этого обычно не делаю.

– А, наверное, потому что я с Вашей дочерью ещё в школе учился.

– Да? Ну ладно. Только мне нужно будет уехать в 9 вечера (в момент разговора было около шести часов вечера).

– Сможете уехать, когда пожелаете. Машина к 9 будет у подъезда.

– Ну, хорошо. А что это Вы так коротко доложили? (О том же мне потом говорил Л.Л. Декабрун).

– А что тут долго говорить, и так же всё ясно.

Сказать мне действительно нечего, ничего ещё не осознаю, доклад был отрепетирован на 20 минут, но говорил я с листа по плакатам, так уж получилось. Это был явный перебор с моей стороны. Но на это меня спровоцировал Л.Л. Декабрун. Перед самой защитой он спросил: «Враги у тебя есть?» Я ответил: «Откуда они у меня, ещё не завел, может быть, есть недоброжелатели у Юсуфа Юнусовича, не знаю». На что Л.Л. Декабрун возразил: «Это к тебе (он сразу перешел на «ты») еще на вокзале, когда я его встретил с поезда) не относится, не суетись, у тебя всё в порядке».

– Считайте, что Вам повезло. Это у нас совет такой доброжелательный. И работа хорошая, и Вас все знают. В другом месте Вам этого могли бы не простить.

Наступило 9 вечера, 10, 11... И только где-то за полночь Семён Александрович собрался уходить. Я недоумевал, наутро спросил у отца – они сидели рядом и о чём-то весь вечер говорили, что бы это значило. Всё стало понятным. Они одногодки, оба – участники войны (отец к тому же профессиональный военный), и темой разговора были воспоминания о военных годах. Так что соискатель, то есть я, оказался как бы поводом для их встречи.

Начало 70-х. Бум спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Одни уже научились работать на своих самодельных приборах. В ряде отечественных лабораторий появились фирменные спектрометры. В 1969 г. университет закупил спектрометр HA-100D Varian – по тем временам самый лучший из серии приборов с непрерывным радиочастотным возбуждением. Огромное поле деятельности. И, естественно, заманчивые предложения заняться чем-нибудь другим, в

том числе, и поработать в другом месте. Надо выбирать: продолжать начатое или попробовать себя в чём-то другом. Для меня, а к тому времени я уже был преподавателем кафедры общей физики, вопрос ставился иначе: углубляться в химические приложения (что не приветствовалось на физфаке) или оставаться поближе к физике. Тогда я ещё не понимал, что это почти неразрешимая задача, так как спектроскопия ЯМР была обречена отходить от собственно физики в физическую химию или химическую физику, или ещё дальше. Это понимание пришло много позже.

Одно из предложений исходило от Ю.Ю. Самитова – заниматься ХПЯ – химической поляризацией ядер. Но оно шло с подтекстом. Надо было помочь одному из его любимчиков в КХТИ с докторской диссертацией. Это никак не входило в мои планы. Но нужна была аргументация для отказа, поскольку заниматься в Казани ЯМР вне сферы влияния Юсуфа Юнусовича было невозможно.

Мне уже доводилось слушать доклады на эту весьма популярную тему, и, честно говоря, я никак не мог понять физику явления, поскольку, большей частью, докладчики говорили о химических приложениях. И вот семинар на кафедре у Семёна Александровича. Докладчик Л.К. Аминов*, которого Семён Александрович специально отправил на конференцию по ХПЯ, чтобы он рассказал, что здесь нового и интересного (именно такой, как мне пояснили, была задача семинара). Идет доклад. Всё понятно. Дело происходит в кабинете у Семёна Александровича на первом этаже. Семён Александрович сидит глубоко в кресле и как бы дремлет. Неожиданно следует реплика: «Это же всё давно известно (далее пошла ссылка). Что же тут нового?» Это я и взял на вооружение в разговоре с Ю.Ю. Самитовым.

Другая горячая тема – спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле. Она стала предметом активного обсуждения после выхода статьи Дж. Уо** с соавторами (1973), в которой был предложен метод кросс-поляризации ядер. Метод вращения под магическим углом, описанный много раньше Э. Эндрю, еще не получил в то время должного развития, так как даже на протонах это всё равно не давало бы высокого разрешения (даже теоретически), а ЯМР на редких изотопах, таких как ^{13}C , ^{17}O и т.п., только-только зарождался. Эта тема мне была ближе, поскольку исследование гидратированных кристаллов методом ЯМР было темой

* Профессор кафедры теоретической физики КГУ.

** Один из крупнейших специалистов в области ЯМР спектроскопии твердого тела, профессор (США).

моей дипломной работы. После серии семинаров, обсуждений в лаборатории было решено заняться этой темой и приступить к созданию спектрометра (энтузиазма и оптимизма придавало то обстоятельство, что к этому времени я уже сделал четыре спектрометра: два ЭПР, ЯМР широких линий и ЯМР высокого разрешения). Нужна была моральная поддержка, и тут тот самый редкий случай подвернулся. На вопрос С.А. Альтшулера: «Ну, чем Вы сейчас занимаетесь?» – я подробно рассказал ему обо всех своих размышлениях. Выяснилось, что он уже владел темой. «Просветил» меня, сказав, что в Черноголовке* уже делают такой прибор, и ничего там пока не получается. Задал конкретный вопрос: «Какая у Вас группа?» Я вспомнил сразу строки из стихотворения Н. Некрасова «Крестьянские дети»: «А что, у отца-то большая семья?» – «Семья-то большая, да два человека всего мужиков-то: отец мой да я». Ответ звучал так: «Я, один первоклассный электронщик с большим опытом в ЯМР (я имел в виду А.И. Хаярова) и дипломник В.В. Клочков». Механические мастерские в то время ещё работали весьма исправно. Резюме Семёна Александровича было как ушат холодной воды: «Когда Вы сделаете этот прибор, научной цены он иметь не будет. Все уже будут работать на коммерческих приборах».

Я решил продолжить работу по теме кандидатской диссертации, ещё не предполагая, что буду участником и свидетелем этапа бурного развития Динамического ЯМР, что одновременно увидят свет и наши статьи, и статьи основателей этой области ЯМР – наших главных конкурентов, в которых отмечались принципиальные ограничения метода ДЯМР. Тогда я ещё не знал и не мог знать, что любая тема имеет свой срок активной жизни (20 – 25 лет). Не знал и того, что много позже встречу со своей первой любовью в науке – спектроскопией ЯМР в твердом теле, а также, как и предсказывал Семён Александрович, с работой на фирменном приборе нового поколения.

Послесловие: Семён Александрович рано ушел из жизни, когда я ещё был молодым исследователем и по своему «малолетству» не мог реально оценить масштаб этой личности. Теперь, когда прошло почти 20 лет, я могу точно сказать, что при жизни он не был достойно оценен и отмечен институтами власти и науки. Но он был объектом всеобщей любви, поклонения, обожания со стороны коллег и учеников. А своим обликом, стилем разговора, мудростью, спокойствием, обстоятельностью, отношением к коллегам он

* Там, в Подмосковье, расположен Институт проблем химической физики РАН.

напоминал основателей двух крупнейших школ физики XX столетия – Э. Резерфорда и Н. Бора, о которых очень много написано. Мне кажется, что в нашей стране в области магнитного резонанса он занимал такое же место.

2011 г.

КАЗАНСКИЙ СЛЕД А.М. ФРИДМАНА*

Глубокоуважаемая Юлия Алексеевна!

Приношу извинения за долгое молчание, но на то были серьезные причины. Дело в том, что в годы кратковременного обучения Алексея Максимовича в Казанском университете я с ним не особо контактировал, хотя мы и учились в одной группе – группе экспериментальной и теоретической физики. Он был среди теоретиков, а я был экспериментатором и выполнял работу в лаборатории ЯМР на химическом факультете. В эти годы он не пересекался и с нашим астрономом Н.А. Сахибуллиным, ныне заведующим кафедрой астрономии и космической геодезии, который в последующие годы сотрудничал с Р.А. Сюняевым** из ИКИ РАН и помочь мне в сборе информации не смог. Поэтому я искал материалы и тех немногих теоретиков, с которыми Алексей Максимович общался в годы учебы. К сожалению, многих из них уже нет в живых, а иные ничего не могут вспомнить – всем за 70. И нет Ефима Хаймовича, с которым он дружил. Фима из-за болезни долгие годы был прикован к коляске, и все это время Алексей Максимович помогал ему материально и морально. Фима совсем недавно умер. И два месяца назад умер профессор С.Л. Царевский, который реально мог бы мне помочь. Я разыскал старосту нашей группы 84-1 Валерия Федорова, который после окончания университета уехал в г. Дзержинск и там сейчас проживает. Он давно на пенсии. Он поддерживал некоторое время отношения с Алексеем Максимовичем и после его отъезда. Федоров прислал мне список членов нашей группы (копию прилагаю) и фотографию (прилагаю), которую он датирует летом 1962 года, где изображены четверо: Федоров, Фридман (оба представлены Федоровым как студенты КГУ), некто – не идентифицированный

* Ответ на обращение дочери А.М. Фридмана[∞] написать заметку об Алексее Максимовиче для недавно опубликованной книги воспоминаний. В текст внесены уточнения. *А.В. Аганов. Казанский след А.М. Фридмана // в кн.: А.М. Фридман. Ученый и не только / Ред. А. Михайловский, А. Боярчук. – М.: ДОБРОСВЕТ. Изд-во «КДУ». 2012. С. 209–213.*

** Рашид Алиевич Сюняев, академик РАН, зав. отделом астрофизики высоких энергий Института космических исследований РАН, директор института астрофизики им. М.Планка, почетный доктор Казанского университета.

нами, и Ренад Сагдеев, с которым мы поддерживаем дружеские отношения до сих пор и работаем в одной области науки. Этих двоих Федоров представляет как студентов Новосибирского университета. Наш сокурсник В.М. Ланцов, профессор, он работает в другом вузе, утверждает, что Алексей Максимович перевелся к нам на 3-й курс из Средней Азии, так как ему не разрешали перевод по известным причинам в московский вуз – куда он стремился. По мнению одноклассников, Алексей Максимович был достаточно закрытым человеком и в процессе учебы мало общался со студентами, больше с преподавателями. Он и подружился со столь же закрытым человеком – Ефимом Хаймовичем. В начале 4-го курса, осенью 1962 года, он перевелся в Новосибирск. Со слов Алексея Максимовича (при нашей первой после длительного перерыва встрече в 2003 году), в Новосибирск его сманил именно Ренад Сагдеев, а того – старший брат Роальд, которого назначили деканом физфака Новосибирского университета. В те годы Казань покинули многие из нашего физмата. Одни вернулись обратно, другие быстро выросли, например Вася Фомин*, Ренад Сагдеев. Я отслеживал судьбу своих сокурсников, но с Аликом (так мы обращались друг к другу в студенческие годы) было сложнее – у него был однофамилец – известный астрофизик. Это меня поначалу несколько смущало. Даже искал информацию в энциклопедии. И только в 2003 году произошла наша встреча, положившая начало последовавшему затем общению. Это было во время чествования Роальда Сагдеева по случаю его 70-летия в Казани (у меня с ним также сложились добрые отношения). Алексея Максимовича я тотчас же узнал, хотя и не виделся более 40 лет. Впрочем, и он меня – когда в перерыве я к нему подошел. Мне показалось, что он был рад нашей встрече и ее ожидал. Разумеется, мы договорились о частной встрече в эти же дни. Удивительное дело, у нас сразу сложились доверительные отношения. Первым делом он попросил меня отвезти к Фиме Хаймовичу, у которого мы провели достаточно долгое время, они обсуждали научные проблемы, а также – как побороть болезнь Фимы. От Алика я и узнал о причинах болезни Фимы. Алик передал ему достаточно приличную сумму денег и попросил меня по случаю помогать. Тогда мы и договорились встречаться чаще, и первым поводом был юбилей Университета – 200-летие со дня основания, на который я его пригласил в качестве гостя – выдающегося студента-выпускника. Но фактически он был моим

* Василий Михайлович Фомин, в настоящее время академик РАН, директор Института теоретической и прикладной механики, член Президиума СО РАН.

гостем, поскольку Алик отказался от протокольных мероприятий и принимал участие только в научной сессии факультета. А до лекции прямо с поезда мы поехали навестить Фиму.

Алексей Максимович прочитал два блестящих доклада: один под названием «Теория спиральных и дисковых образований астрофизических объектов». Название другого доклада я сейчас пытаюсь уточнить. Все же прошло 7 лет. Это было в ноябре 2004 года. Мы договорились о серии докладов-лекций в Казани. Но тому не суждено было сбыться. О том, что он серьезно болен, я сразу догадался во время обеда в ресторане. Он заказал молодого барашка «на пару» и уху из судака вместо традиционной для гостей Казани стерляди. И во время обеда пил таблетки. Потом, уже на ужине у меня дома, я внес поправки в меню и Алик подтвердил, что он ограничивает себя при выборе пищи. Разумеется, алкоголя не было. Мы много говорили о жизни, о проблемах Аскара Акаева, которого он высоко ценил как профессора физики. Он поведал мне о закулисной стороне жизни Академии наук, объяснил, почему Казань обделяли академическими званиями. Спросил, почему я до сих пор не баллотировался в Академию. Его предложение баллотироваться на очередных выборах (он обещал поддержку) я отклонил, сославшись на возраст (поздно уже и не в струе новых веяний – был мой ответ) и на то, что несколько отошел уже от физики, и попросил поддержать кого-либо из молодых физиков Университета. Не скажу, что это ему понравилось. Но мы решили обсудить это позже. В последующем он переносил сроки приезда, мы перезванивались, но активность в переговорах постепенно спадала из-за прогрессирующей болезни. К сожалению, на очерк материала нет. Если что-то окажется полезным, мне будет очень приятно. Фотографии с конференции пересылаю. Найдется что-либо новое – сообщу немедленно. На мероприятиях 2003 года в Казани я не был, за исключением научных докладов, поэтому ничего о них сказать не могу.

Я храню самые теплые воспоминания о Вашем отце, Алексее Максимовиче Фридмане – выдающемся ученом физике России.

Директор Института физики
Казанского федерального
университета,
профессор Аганов Альберт
Вартанович
14 марта 2011 г.

ВМЕСТО ЭПИЛОГА

«Что успели, что успели, что успели сделать...»

Романтика первых лет Горбачевской перестройки и начала Ельцинских реформ и связанные с ними надежды рассеялись как утренний туман после известных событий в Тбилиси, Вильнюсе, в Нагорном Карабахе и еще во многих других горячих точках на наших необъятных просторах. После уже упоминавшейся Павловской денежной реформы и ее последствий даже самые стойкие оптимисты расстались с надеждой на «скорое светлое будущее», на исполнение, как оказалось, популистского Указа №1 Б.Н. Ельцина «О первоочередных мерах по развитию образования в РСФСР». Согласно этому Указу, преподавателям была обещана оплата труда на уровне, вдвое превышающем среднюю оплату по стране. Прошло более двадцати лет, а «воз и ныне там». Этот уровень оплаты труда вновь обещают. Но только к 2018 году. Развал в сфере образования и науки – на совести Б.Н. Ельцина и его Правительства. Пора было делать решительный и трудный выбор тем, кто еще его не сделал. У каждого поколения своя предыстория и свои стартовые условия. Назвать жизнь моего поколения благополучной как-то язык не поворачивается – большинство в первые десять лет своей жизни жили впроголодь. Да и потом обстановка была немногим лучше – для значительной части студентов чай за 3 копейки и бесплатный хлеб в столовой – это все, что было доступно на завтрак. Многие подрабатывали, чем придется (разгрузка цемента, арбузов, если повезет – ночное дежурство в каком-нибудь детсаду или яслях, где была возможность заодно скрасить одиночество, да мало ли еще чем). Одни для пропитания, другие – вроде меня – «за компанию», чтобы не выделяться из общей среды или иметь свободные деньги. С этих времен я усвоил главный принцип, который пытаюсь вложить в головы студентов и сотрудников, которые при проведении различных мероприятий большей частью рассчитывают на поддержку администрации: «гулять» и развлекаться полагается на свои «кровные». А помогать надо больным и немощным. Зарплаты младшего научного сотрудника и начинающего преподавателя (105 руб.), как и сегодня, хватало только на скромный, но вполне приличный костюм из восточноевропейских стран. Обычно, из Болгарии и ГДР, потому как своих приличных и не было, да на пару таких же скромных венгерских или югославских башмаков (вот такая специализация была в те времена), или на пару ящичков водки без закуски. А уж если ходить голышом, да еще пешком, не пить, не

курить, то на эту зарплату можно было раз двести пообедать в комплексном зале столовой.

Мы как-то не прочувствовали новых веяний Хрущевской оттепели, быстро завершившейся разгромом 1 декабря 1962 выставки художников-авангардистов на Манеже (Москва), разгоном мирных демонстраций, повлекших за собой человеческие жертвы, как например, в г. Новочеркасске в 1962 году, о чем мы узнали спустя много лет. А далее была обеспеченная нефtedолларами размеренная и убаюкивающая, спокойная жизнь, в период длительного правления Л.И. Брежнева, названный потом периодом «застоя», никак не подвигавшая рядового обывателя, к коeму большинство из нас относилось, на революционные преобразования. Жизненно необходимое и определенные блага (квартира, мебель, машина, земельный участок, дача и т.д.) – внешние признаки статуса моего современника – были труднодоступны даже при наличии денег, чего уж говорить, если их не было – банковские кредиты, столь расслабившие большинство из нас в последние годы, были столь же недоступны широким массам. Так что это было некое «равенство в умеренном достатке» (конечно, не в нищете). Карьерных помыслов в нашей среде не наблюдалось, по крайней мере, это не бросалось в глаза и публично не приветствовалось. Не то сегодня – малышу эти мысли закладывают в голову уже в детском саду, в школах ученикам дают уроки лидерства, а СМИ изощряются в советах как особям разного пола делать карьеру. Не ищи там, дорогой читатель, рекомендации быть профессионалом своего дела.

Так, в самом начале полных романтики и надежд лет Горбачевской перестройки после второго предложения ректора университета А.И. Коновалова возглавить кафедру общей физики я и стал ее заведующим в 1985 г. по конкурсу, проводившемся впервые в истории университета (претендентов оказалось трое). Почему после второго? Меня вполне устраивали условия для проведения научной работы в лаборатории на химическом факультете и ни к чему не обязывающее положение доцента кафедры на физфаке, лишь время от времени (помимо занятий, естественно) появлявшегося на заседаниях кафедры и партсобраниях. Тогда еще никто не предполагал, что проблемные лаборатории вскоре развалятся, а их сотрудникам придется искать место работы на бескрайних просторах Родины и за ее пределами. Была и другая причина. Дела в моих научных упражнениях довольно успешно шли в гору, но в эти годы наш общий научный руководитель группы ЯМР и лаборатории на химфаке Ю.Ю. Самитов был серьезно болен (он преждевременно скончался в

1987 г., чуть перейдя рубеж 60 лет), и его обязанности в явочном порядке приходилось исполнять мне. Завершать докторскую диссертацию и в дополнение «сидеть на двух стульях» – такая перспектива как-то не вдохновляла. Так же по случаю я стал деканом физфака на исходе 1991 года, в первый год упоминавшейся не раз Ельцинской перестройки – два моих предшественника – профессора А.И. Маклаков и Н.А. Сахибуллин по разным причинам оставили эту должность до окончания первого срока их работы. Мог занять это место еще в 1984 году – были настойчивые уговоры. Но принять предложение стать деканом физического факультета, тогда самого крупного в университете, не будучи доктором наук, мне казалось слишком опрометчивым решением.

Итак, дорогой читатель, как ты уже догадался, выбор был сделан. Из трех возможных вариантов – покинуть страну, уйти в бизнес или заняться обустройством жизни на прежнем месте я остановился на последнем. К этому времени дела на кафедре⁽¹⁴⁾ уже шли в гору. В ЯМР группе на химфаке выросли свои кандидаты наук, удалось приобрести лучший на то время ЯМР спектрометр на 300 МГц фирмы «Вариан», на выходе были доктора наук В.В. Клочков и Р.М. Аминова, было кому частично перепоручить научные дела. Забота о других научных группах легла на плечи нового заведующего лабораторией Б.Н. Соломонова. Научным руководителем лаборатории стал А.И. Коновалов – преемник Б.А. Арбузова. Обустраивать жизнь за рубежом, когда тебе за «50», более чем проблематично, разве что доживать свой век где-нибудь за рубежом ради детей – тоже, кстати, неплохой вариант. Торговля или челночный бизнес (были и такие доктора наук в наших рядах) человеку с положением и обустроенным бытом были как-то не с руки. Заниматься серьезным бизнесом без «госдойки» представлялось малоперспективным (время подтвердило эти опасения). Конечно, без поддержки западных партнеров и международных проектов не обошлось. Пришлось, по необходимости, заняться и бизнесом. За выполненную НИР мы получали ликвидный товар: мазут, стирально-моющие средства, мебель и прочее (например, векселя) – для последующей реализации и выплаты зарплаты исполнителям, вознаграждения себе, любимому, помощи нуждающимся и на факультетские дела. Был бизнес и серьезнее, но об этом не сейчас. В справедливости перефразированного выражения: «невозможно одновременно служить Богу (Науке) и Мамоне (Золотому Тельцу)» я и мои сотоварищи по работе и бизнесу убедились довольно быстро. А потому от всех этих «увлечений – отвлечений» мы отказались, как только представилась возможность

(деньги живут своей жизнью и нуждаются в особой «каждодневной любви, внимании и заботе»). Но «...опыт – сын ошибок трудных», богатейший опыт остался, зачастую выручает и сейчас в трудных ситуациях.

Дабы читатель не посчитал меня не искреннем, я должен немного прокомментировать важные события в университете 2000 – 2001 годов, связанные с выборами ректора, в которых мне пришлось принимать участие. Именно пришлось, поскольку такого рода мыслей у меня до определенного времени не было. Пределом мечтаний, как оказалось несбыточных, была профессорская жизнь, сродни той, что протекала на моих глазах у старших товарищей. Приходить пару раз на полный рабочий день (да и то не всегда) в университет, прочитать лекции, раздать поручения, проверить их исполнение и домой или на дачу заниматься наукой. Что, впрочем, делалось ими весьма успешно. Но подоспела Перестройка, и с мечтами пришлось расстаться.

В первый раз этот вопрос подняли мои коллеги в начале 1990 года. Это был разгар политической борьбы, «парад суверенитетов», и, как это ни прискорбно говорить, противостояние по национальному признаку. Вопрос я даже не обсуждал всерьез и во время выборов уехал в США, поскольку сроки пребывания там уже были согласованы. В последующем эту тему мое ближайшее окружение подымало не раз, но я уклонялся от этих разговоров. Здесь важно, как говорили мудрецы, «знать, что ты можешь и чего ты не можешь». Ректорство – тяжелая ноша, и молчаливо предполагается, что претендент готов жить по правилам Системы. Чего я о себе сказать не могу даже сейчас (ярлык неуправляемого и несговорчивого и еще кое-чего, совершенно необоснованного, на меня повесили давно). В 2000 году ситуация была иной. Ректор Ю.Г. Коноплев, вероятно, мне одному из первых сказал, что он оставляет свой пост – это было по моему возвращению из командировки в США. Я ему возразил, что все это не ко времени, на что получил ответ: «За меня решили врачи». И даже после его публичного заявления об отставке, я при личной встрече повторил свое предложение остаться, сказав, что ради дела надо исключить из своего аппарата несколько персон, и наша поддержка ему будет обеспечена. На что получил ответ, что без них он не может. Я возразил, что это нас никак не устраивает, и у меня нет иных вариантов, как самому баллотироваться на эту должность. К тому времени Юрий Геннадьевич под давлением своих соратников передумал и выдвинул свою кандидатуру, спутав всем карты, поскольку все претенденты уже объявились. За точность не ручаюсь, но так примерно все и происходило. Так я отвечал и на

вопросы многих: «А зачем это тебе нужно?» Но не все же можно объяснить и не всем, и даже самому себе. И началась интрига с переносом сроков выборов, повторных выборов, и все, что сопутствует такого рода делам. По совету старших товарищей – ректоров, с которыми я поддерживал доверительные отношения, подсчитал все ЗА и ПРОТИВ. Получилось поровну. Попросил друзей из «органов» проверить, нет ли за мной грехов, о которых мне ничего не известно. Получив утвердительный ответ, двинулся вперед. Надо сказать, что на всех уровнях власти, вплоть до Минобра была полная лояльность к моему выдвижению. Оптимизм поубавился, когда ближе к делу по совету соседа, партработника, подсчитал число потенциально «своих голосов» по принципу «а кому из выборщиков это нужно?». Таковых просматривалось немного. На банкете по случаю моего 60-летия, за три дня до конференции мэра города К.Ш. Исхаков, отслеживавший весь процесс выборов, мне конфиденциально сказал, что деканам не нужен «физфаковский порядок» и голосовать за меня они не намерены. Это меня не сильно удивило – я это уже чувствовал. А потому особо не переживал, когда выборы не состоялись – это было предсказуемо при семи кандидатах, двое из которых подключили немалый административный ресурс. Разочаровали итоги голосования и люди, которых я считал своими и близкими (но были и те, кто не уступил внешнему давлению, мы и сейчас вместе). Словно предчувствуя это, на юбилей мне подарили книгу «Мудрость трех тысячелетий» (П.С. Таранов). Она смягчила эту горечь, поскольку в книге я нашел ответы на вопросы, которые меня беспокоили в первое время. На следующие выборы я свою кандидатуру не выставлял, несмотря на уговоры бывших оппонентов. Здесь были свои резоны. У каждого была своя игра, свои цели. И я довел свою игру до логического конца. А тогда всевышний, если он существует, отвратил от меня будущие проблемы и разочарования.

Итак, что же было сделано за эти годы? Вот некоторые пришедшие в голову соображения по поводу этого. Некоторые – потому как я не особо задумывался над этим – есть дела важнее, и еще рано подводить общие итоги. Практически, все сделанное – это реализация моих собственных идей и фантазий, многими в те времена считавшихся нереализуемыми и даже авантюрными. Но были и те, кто поверил – иначе ничего бы не получилось. Все мне дорого, поскольку решалась конкретная и важная на тот момент времени задача. Некоторые дела мои помощники по праву могут приписать себе – я только открывал и прокладывал дорогу, передавал единомышленникам начатое дело и переходил к другим вопросам,

лишь поддерживая их при необходимости. И здесь не обойтись без небольшого отступления.

«Важнейшие дела часто зависят от вещей, кажущихся ничтожными, поэтому надо быть осторожным и вдумчивым в малых делах»*. Вариаций на эту тему много. Фразу «Человек спотыкается на мелочах» приписывают лауреату Нобелевской премии по физике А.М. Прохорову (одному из создателей квантовых генераторов). Это не столь очевидно, и становится понятным после изрядного количества сделанных ошибок. Любая, даже тщательно продуманная инициатива при реализации обрастает множеством деталей, на проработку которых уходит много времени и сил, которых на все никогда не хватит. Надо работу распределять, передавать другим, продолжая отслеживать весь процесс. Но наступает момент, когда надо принимать решение – либо продолжать реализацию этой инициативы до конца самому, либо передать дела другому и двигаться вперед по другим направлениям. Здесь главное не поддаваться искушению все результаты присвоить себе, иначе – ступор в работе: «Делиться надо, Шура», как говаривал известный персонаж Ильфа и Петрова. Это ответ на главный вопрос – почему у меня было столько высокопрофессиональных помощников, которые по отдельным взятым вопросам в ряде случаев превосходили меня, и на вопрос – почему удалось сделать достаточно много при более чем скромных ресурсах:

- самое главное достижение – несмотря на крайне неблагоприятные стартовые условия (тотальный кризис 1991 – 1992 гг., кризис 1998 – 1999 гг., неизбежное тотальное сокращение и обновление персонала всех категорий и многое другое), физический факультет из коллектива с серьезными внутренними противоречиями, объекта проверок на разных уровнях и постоянной критики превратился в цельный коллектив – безоговорочного лидера КГУ и в одного из лидеров на российском образовательном пространстве;
- создание филиала КГУ в г. Зеленодольске – это социально ориентированный проект государственной значимости (надо было видеть слезы на глазах родителей первых выпускников, которым ранее приходилось тратить на не всегда безопасную дорогу в Казань по 3 – 4 часа ежедневно);

* Франческо Гвиггardini – итальянский историк и политический деятель XVI века.

- создание лицея им. Н.И. Лобачевского при КГУ в современном его виде. Сейчас – это сильное учебное заведение, гордость университета и города;
- восстановление статуса КФУ как одного из ведущих центров страны, постсоветского пространства и зарубежья в области магнитного резонанса (это публично озвучено). Это включает создание современных ЭПР и ЯМР лабораторий, воссоздание Молодежной научной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса...», утверждение «Казанской премии им. Е.К. Завойского молодым ученым и специалистам за достижения в экспериментальной, теоретической физике и ее применениях» и т.д.;
- создание Федерального центра коллективного пользования ФЦКП «ФХИ» университета, состоящего из 10 международного уровня лабораторий, структуры и системы управления крупными научными проектами (к настоящему времени за 5 лет было получено на конкурсной основе более 12 млн долларов);
- совместно с коллегами из других вузов страны формировал подготовку по специальности «Медицинская физика» в классических университетах России;
- был в числе инициаторов и «движущей силы» Программы инновационного развития университетов России и создания отдела трансферта технологий в рамках Российско-Американского проекта «Фундаментальные исследования и высшее образование» при НОЦ-007, составившего основу ОТТ университета и т.д.

В трудные годы перестройки вместе с другом – профессором МГУ Н.М. Сергеевым – была создана Ассоциация спектроскопистов ЯМР СССР и ее печатный орган «Новости ЯМР в письмах» (1990 г.).

На этом можно и остановиться. Конечно, что-то потом выплывет, может и важное. Но пора заканчивать работу над книгой – сейчас не время. Уже почти было решено отойти от административных дел – не получилось. Университет получил статус федерального университета, и отклонить предложение нового ректора И.Р. Гафурова[∞] – физика, к тому же специалиста в области магнитного резонанса в прошлом, создать Институт физики на базе физического факультета было нелогичным. Тем более что это было в планах еще пару лет назад до этого события, но не свершилось – плод не созрел. Впереди большая и сложная работа. Часть пути уже успешно пройдена.

Не хотел бы, чтобы обо мне сложилось мнение как о «жертвенном баране» эпохи перестройки и успешном администраторе. Было много интересного в этой жизни, о чем в редкие свободные минуты приятно вспоминать. Четверо внуков чего только стоят! За эти годы 5 моих ближайших учеников – коллег стали докторами наук (еще один завершает докторскую диссертацию). Наша объединенная группа специалистов в области ЯМР высокого разрешения, вероятно, самая крупная в России. Включая, естественно, лабораторию ЯМР ИОФХ – рук. Ш.К. Латыпов и группу ЯМР КИББ – рук. Б.И. Хайрутдинов, наших воспитанников. Жизнь продолжается.

ИЗ СЕМЕЙНОЙ ХРОНИКИ



Фото 57.

Ориентировочно 1917 год. В середине мой отец Вартан Сакратович



Фото 58.

Ориентировочно 1939 год. Мои родители Василя Зиннуровна Насырова и Вартан Сакратович



Фото 59.

1955 г. Венгрия. С мамой и младшим братом Рафиком



Фото 60.

1994 г. Казань. С супругой Татьяной Аухадеевной Мильмухаметовой



Фото 61.

2011 г. Казань. Брат Рафик на последнем вечере отдыха участников традиционной конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях»



Фото 62.

2012 г. Казань. Старший сын Варган с супругой Леной



Фото 63.

2012 г. Казань. Младший сын Артур с супругой Натальей



Фото 64.

2012 г. Казань. Третье поколение. Сидят (слева направо): Агата, Арина. Стоят: Альберт, Оксана

ОСНОВНОЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самитов Ю.Ю. Ядерный магнитно-резонансный спектрометр высокой разрешающей силы // ПТЭ. – 1961. – № 5. – С.100.
2. Арбузов Б.А., Исаева З.Г., Самитов Ю.Ю. Исследование бициклических терпенов и их окисей методом протонного магнитного резонанса // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 137. – С. 589–592.
3. Арбузов Б.А., Верещагин А.Н., Карлин В.В., Аганов А.В. Бромэтилены в реакции диенового синтеза // Известия АН СССР. Сер. Хим. – 1965. – № 8. – С. 1376–1381.
4. Самитов Ю.Ю., Аганов А.В., Виноградов Л.И. Ядерный магнитно-резонансный спектрометр высокой разрешающей силы // ПТЭ. – 1967. – № 6. – С. 111–112.
5. Самитов Ю.Ю., Аганов А.В., Шрейберт А.И., Сухарова А.В. Исследование конформационной изомеризации некоторых циклических диперекисей методом ЯМР // Докл. АН СССР. – 1968. – Т.180. – С. 1122–1125.
6. Самитов Ю.Ю., Аганов А.В., Шрейберт А.И., Сухарова А.В. К вопросу о конфигурации, конформации и температурной зависимости ПМР α - и β -окисей Δ^3 карена // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 180, № 5. – С. 1122.
7. Самитов Ю.Ю., Богатский А.В., Аганов А.В. Цис-транс изомеризация в рядах 2,5-диалкил- и 2,5-диалкил-5-алкоксиалкил-1,3-диоксанов // ЖОрХ. – 1968. – Т. 4, вып. 7. – С. 1306.
8. Самитов Ю.Ю., Богатский А.В., Грень А.И., Аганов А.В., Худякова В.Н. Алкоксисоединения. XXXIX. Конфигурационная изомеризация в рядах 2,5-диалкил и 2,5-диалкил-5-алкоксиэтил-1,3-диоксанов // ЖОрХ. – 1969. – Т. 5, вып. 2. – С.1975–1979.
9. Аганов А.В., Аминова Р.М., Нафикова А.А. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в Казанском университете. – Казань: Изд-во Казанского университета, 2006. – 66 с.
10. а) Визгин В.П., Вдовиченко Н.В., Завидонова И.В., Кессених А.В., Сони́на А.С., Томилина К.А. Материалы к хронике научных достижений и социальной истории отечественной физики 1949 – 1971 гг. // в кн.: Научное сообщество физиков СССР. 1950 – 1960-е годы / под ред. В.П.Визгина и А.В.Кессениха // С.Пб.: Изд-во Русской Христианской

- гуманитарной академии. Выпуск 1.– 2005. – С. 96–264; б) Там же. Вып. 2. –2007. – С. 721; в) Кессених А.В. Развитие аналитических методов в СССР и России. Часть I // Новости ЯМР в письмах. – 1999. – № 1–2. – С. 655–678.
11. Арбузов Б.А., Самитов Ю.Ю., Визель А.О., Зыкова Т.В. Строение и особенности протонных ЯМР спектров производных фосфациклопентена с несимметрично расположенными заместителями в цикле // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 159, № 5. – С. 1062–1065.
 12. Арбузов Б.А., Коновалов А.И., Самитов Ю.Ю. Химический сдвиг и активность диенофила в реакции диенового синтеза // Докл. АН СССР. – 1962. – Т.143, № 1. – С. 109–110.
 13. а) Ramsey N.F. Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules // Phys. Rev. – 1950. – Vol. 78. – P. 699–703; б) Ramsey N.F. Dependence of Magnetic Shielding of Nuclei upon Molecular Orientation // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 83. – P. 540–541.
 14. а) Попл Дж., Шнейдер В., Бернстейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. – М.: Изд-во Иностран. лит. – 1962. – 592 с.; б) Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. – М.: Мир, 1968. – Т.1. – 630 с., 1969. – Т. 2. – 468 с.
 15. Арбузов Б.А., Самитов Ю.Ю., Мамина Р.М. (Аминова Р.М.) Протонный магнитный резонанс 2,2-диметил-пропандиол-1,3-сульфита и карбоната // Докл. АН СССР. – 1962. – Т.143, № 2. – С. 338–341.
 16. Самитов Ю.Ю., Аминова Р.М. Спектры ЯМР и структура 1,3-диоксанов, 1,3-диоксоланов и некоторых циклических эфиров сернистой и угольной кислот. I. 1,3-диоксаны и 1,3-диоксоланы // Журн. структ. химии. – 1964. – Т. 5, № 2. – С. 207–216.
 17. Самитов Ю.Ю., Аминова Р.М. ЯМР спектры протонов ферроценовых соединений и магнитная анизотропия ферроцена // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 156, № 1. – С. 142–144.
 18. Арбузов Б.А., Самитов Ю.Ю., Исаева З.Г. ЯМР спектры протонов и конформация окиси Δ^3 -карена // Докл. АН СССР. – 1963. – Т.150, № 5. – С. 1036–1038.
 19. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. К вопросу о магнитной анизотропии циклопропанового и окисного колец // Теор. и экспер. химия. – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 326–335.
 20. Дьяконова Р.Р., Мусина (Нафикова) А.А., Гайнуллина Р.Г., Чернов П.П. Новые данные о стереохимии перегруппировки

- карановой системы в 1-метил-4-изопропилбицикло[3.1.0]гептеновую // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1982. – № 6. – С. 1327-1333.
21. Чернов А.А., Ильясов А.В., Нафикова А.А., Казакова Э.Х., Верещагин А.Н. Спектры ПМР и строение некоторых бицикло[4.1.0]гепт-3-енов // Ж. орг. хим. – 1988. – Т. 24, вып. 2. – С. 377–389.
22. а) Sternhell S. Correlation of Interproton Spin-Spin Coupling Constants with Structure // The Chemical Society Quarterly Reviews. – 1969. – Vol.23. – P. 236-270; б) Быстров В.Ф. Спин-спиновое взаимодействие между геминальными и вицинальными протонами // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – С. 512–533.
23. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. МО ЛКАО расчет зависимости констант спин-спинового взаимодействия 1J , 2J , 3J от ориентации неподеленных электронных пар атомов азота и кислорода // Журн. структ. химии. – 1974. – Т. 15, № 4. – С. 607–616.
24. Солкан В.Н., Быстров В.Ф. Теоретический расчет спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР пептидного фрагмента. Сообщение 3. Вицинальные константы $^1H\dots^{13}C$ и $^{13}C\dots^{13}C$ для торсионного угла Φ // Известия АН СССР. Сер. Хим. – 1974. – № 6. – С. 1308–1313.
25. Сафиуллин Р.К., Самитов Ю.Ю., Аминова Р.М. Оценка спин-дипольного и орбитального вкладов в спин-спиновое взаимодействие с участием ядра изотопа ^{31}P // Теор. и эксперим. химия. – 1974. – Т. 10, № 6. – С. 828–829.
26. Сафиуллин Р.К., Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. МО ЛКАО расчет констант спин-спинового взаимодействия 1J , 2J , 3J в молекуле CH_3PH_2 // Журн. структ. химии. – 1974. – Т. 15, № 5. – С. 907–910.
27. Сафиуллин Р.К., Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. Стереохимия фосфорорганических соединений. V. МО ЛКАО расчет констант спин-спинового взаимодействия в молекулах $(CH_3)_3PO$, $(CH_3)_2P(O)OH$, CH_3POCl_2 , H_3PO_4 , CH_3PH_2 и $(CH_3)_3P$ // Журн. структ. химии. – 1975. – Т.16, №1. – С. 42–48.
28. Самитов Ю.Ю. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров карбо- и гетероциклических соединений. Т. 1. – Казань: Изд-во КГУ, 1977. – 205 с.
29. Самитов Ю.Ю. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. Предельные и непредельные ациклические карбо- и

- гетероциклические соединения. Т. 2. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1983. – 168 с.
30. Самитов Ю.Ю. Стереоспецифичность констант ядерного спин-спинового взаимодействия и конформационный анализ: учеб. пособие / под ред. А.В.Аганова и Р.М.Аминовой. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1990. – 149 с.
 31. Аминова Р.М. Вариационный метод расчета линейного по электрическому полю эффекта на величину константы ядерного магнитного экранирования // Теор. и экспер. химия. – 1969. – Т. 5, № 2. – С. 264–267.
 32. Аминова Р.М., Губайдуллина Р.З. Неэмпирический расчет линейной вариации в электрическом поле константы магнитного экранирования протона в связях С-Н // Журн. структ. химии. – 1969. – Т. 10, № 2. – С. 253–258.
 33. Аминова Р.М., Закирова Г.К. Программа вычисления констант протонного магнитного экранирования и магнитной восприимчивости // Журн. структ. химии. – 1988. – Т. 29, № 2. – С. 166–167.
 34. Аминова Р.М., Ляст И.Ц., Усманова З.М. Привлечение гауссовых функций для расчета констант магнитного экранирования протонов в связях С—Н // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 210, № 3. – С. 623–625.
 35. Аминова Р.М. К расчету констант ядерного магнитного экранирования методом МО ЛКАО с применением гауссовых функций // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 219, № 3. – С. 625–628.
 36. Aminova R.M. Calculation of nuclear magnetic resonance shielding in diatomic molecules with LCAO MO functions and gaussian expansion // Molecular Physics. – 1979. – V. 37, № 1. – P. 319–323.
 37. Aminova R.M., Zoroatskaya H.I., Samitov Yu.Yu. Calculation of nuclei magnetic shielding constants by the method of gauge-invariant atomic orbitals using gaussian expansions // Journal of Magnetic Resonance. – 1979. – V. 33, № 3. – P. 497–503.
 38. Aminova R.M., Zakirova G.K. Calculations of magnetic susceptibility of some molecules by the variational method using ab initio wave functions // Journ. Molec. Structure (Theochem). – 1991. – V. 231. – P. 227–230.
 39. Kivaeva L.S., Ibragimova G.T, Kutysenko V.P. Calculation of the Proton Chemical Shifts as a Tool to Explain the Peculiarities of ^1H NMR Spectra of Protein in a Compact Denatured State // Protein and Peptide Letters. – 1997. – V. 4, № 2. – P. 91–98.

40. Aminova R.M. Gauge-invariant atomic orbital calculations of intramolecular chemical shifts due to localized molecular fragments // Journ. Molec. Structure (Theochem). – 1989. – V. 183. – P. 215–222.
41. Аминова Р.М., Губайдуллина Р.З. О химическом сдвиге, обусловленном влиянием неподеленной пары электронов кислорода // Теор. и exper. химия. – 1970. – Т. 6, № 4. – С. 538–543.
42. Садыкова А.Ю., Аминова Р.М. Диаграммы линий ядерного магнитного изоэкранирования связей О-О, О-Н и магнитные свойства второго порядка молекулы H_2O_2 // Теор. и exper. химия. – 1986. – Т. 22, № 4. – С. 482–487.
43. Аганов А.В., Аминова Р.М., Арбузов Б.А. Конформации и электронное строение циклических сульфитов. Квантово-химические расчеты *ab initio* и в приближении CNDO/2 // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1984. – № 9. – С. 2279–2284.
44. Аминова Р.М., Аганов А.В., Закирова Г.К., Арбузов Б.А. Протонные химические сдвиги и пространственная структура семичленных 1,3,2-диоксагетероциклов и их шестичленных гетероаналогов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1988. – № 3. – С. 537–544.
45. Аганов А.В., Аминова Р.М., Закирова Г.К. Протонные химические сдвиги в фосфорсодержащих гетероциклах на основе неэмпирических расчетов модельных структур // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63, вып. 9. – С. 2007–2016.
46. Аминова Р.М., Аганов А.В., Закирова Г.К. Неэмпирические расчеты влияния молекулярных фрагментов на протонные химические сдвиги в гетероциклах // Теор. и exper. химия. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 149–157.
47. Аминова Р.М., Аганов А.В., Закирова Г.К. Протонные химические сдвиги и конформационный анализ гетероциклов. Неэмпирические расчеты модельных структур // Журн. орг. химии. – 1993. – Т. 29, вып. 12. – С. 2337–2350.
48. а) Thewalt U., Bugg C. E. Effects of sulfur substituents on base staking and hydrogen bonding. The crystal structure of 6-thioguanosme monohydrate // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94. – P. 8892–8898; б) Нафикова А.А., Аминова Р.М., Аганов А.В., Резник В.С. Квантово-химическое исследование влияния нековалентных взаимодействий на константы ядерного магнитного экранирования в ассоциатах

- пиримидиновых оснований // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48 (Приложение) . – С. 71–88.
49. а) Julmetov A.R., Aminova R.M., Aganov A.V. Structure of Molecules in Crystalline Lattice Obtained by a Modified Method of Molecular Mechanics: Calculations of ^{13}C Chemical Shifts // Appl. Magnetic Reson. – 2004. – V. 26. – P. 317–326. б) Julmetov A.R., Aminova R.M. and Aganov A.V. Calculations of intermolecular interactions and its influences on structure and ^1H , ^{13}C magnetic shielding constants of solute molecules // Appl. Magn. Reson. – 2005. – Vol. 29, № 2. – P. 277–285. в) Aminova R.M., Shamov G.A., Aganov A.V. Calculations of the structure and nuclear magnetic shielding constants of some H-bonded carbon acid complexes // Journ. Molecular Structure (THEOCHEM)) – 2000. – № 498. – P. 233–246.
50. Aminova R.M., Baisupova E.R., Aganov A.V. Calculations of ^{31}P Magnetic Shielding Constants of Derivatives of Betaine and Phosphine Molecules Dissolved in Different Solvents by Using Supermolecular Model and Combined Methods of Quantum Chemistry and Molecular Mechanics // Applied Magnetic Resonance. – 2011. – Vol. 40, (2). – P. 147–170.
51. Аминова Р.М., Аганов А.В., Мартынчук Э.Р. Эволюция теории химических сдвигов от молекулы в газовой фазе к сложным молекулярным системам // Ученые записки Казанского университета. – 2012. – Т. 154, кн. 1. – С. 5–23.
52. Аганов А.В., Ключков В.В., Самитов Ю.Ю. Новые аспекты приложения ЯМР к исследованию процессов химического обмена // Успехи химии. – 1985. – № 10. – С. 1585–1612.
53. а) Иванова Т.М., Кугатова-Шемякина Г.П. Применение ядерного магнитного резонанса к исследованию конформационных равновесий циклических соединений // Успехи химии. – 1970. – Т. 39, вып. 6. – С. 1095–1129; б) Быстров В.Ф., Костяновский Р.Г., Панышин О.А., Степанянц А.У., Южакова О.А. Трехчленные циклы. I. Спектры протонного магнитного резонанса и инверсия азота в N-замещенных этилениминах // Оптика и спектроскопия. – 1965. – Т. XIX, вып. 2. – С. 217–228; в) Сергеев Н.М. Динамический ядерный магнитный резонанс // Успехи химии. – 1973. – Т. 42, вып. 5. – С. 789–798.
54. а) Gutowsky H.S., McCall D.W., Slichter C.P. Nuclear magnetic resonance // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21, N 2. – P. 279–292; б) Gutowsky H.S., Saika A. Dissociation, chemical exchange and

- the Proton Resonance in some aqueous electrolytes // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21, N10. – P. 1688–1694; в) Kaplan J. Exchange broadening in nuclear magnetic resonance // J. Chem. Phys. – 1958. – Vol. 28, N 2. – P. 278–282; г) Kaplan J. Generalized Bloch-type equations for chemical exchange // J. Chem. Phys. – 1958. – Vol. 29. – P. 462.
55. Kaplan J.I., Fraenkel G. NMR Chemical Exchanging Systems / N.Y.; London: Acad. Press, 1980. – P. 162.
 56. Binsch G.J. A Unified Theory of exchange effect in Nuclear Magnetic Resonance line shapes // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, N 6. – P. 1304–1309.
 57. Stephenson D.S., Binsch G. Iterative computer analysis of complex exchange-broadened NMR band shapes // J. Magn. Reson. – 1978. – Vol. 32, N 3. – P. 145–152.
 58. Steigel A. Dynamic NMR spectroscopy. Mechanistic study of rearrangement and exchange reaction by dynamic NMR spectroscopy // NMR – Basic principles and progress / Eds. Diehl P., Fluck I., Kosfeld R. – Berlin; N.-Y.; Heidelberg: Springer Verlag, 1978, – Vol.15, – P. 1–55.
 59. Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy /Ed. By Jackman L.M. / Cotton F.A. – N.Y; San-Francisco; London: Acad. Press, 1975. – 660 p.
 60. а) Wang C.Y., Bushweller C.H. Stereodynamics of 2-alkoxy-3-halobutanes and 2-acetoxy-3-halobutanes. Experimental DNMR studies and theoretical investigation of carbon-carbon single bond rotation, rotamer preference and solvent effects // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – V. 99, N 2. – P. 313–320; б) Oki M., Kono M., Kihara H., Nakamura N. Restricted rotation involving the tetrahedron carbon. XXVI. Certainties and uncertainties involved in the rates of exchange among three sites as obtained by total line shape analyses of ^1H NMR spectra: the case of methylene signals // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1979. – Vol. 52, N 6. – P. 1686–1691.
 61. а) Арбузов Б.А., Аганов А.В., Климовицкий Е.Н., Ремизов А.Б., Анонимова И.В., Сергеева С.Н., Клочков В.В. Конформационная негомогенность фталилсульфита и фталилселинита // ДАН СССР. – 1978. – Т. 239, № 2. – С. 109–112; б) Арбузов Б.А., Клочков В.В., Аганов А.В., Климовицкий Е.Н., Самитов Ю.Ю. Анизотропизм инверсии шести- и псевдовращение семичленных гетероциклов в спирокеталах циклогексанона // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 250, № 2. – С. 378 – 381.

62. Аганов А.В., Клочков В.В., Самитов Ю.Ю. Разделение вкладов близких по скоростям обменных процессов в форму одной группы линий в спектрах ЯМР // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 261, № 5. – С. 1157–1160.
63. Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Клочков В.В., Аганов А.В. Конформации ацеталей на основе 1,8-бис(оксиметил)нафталина // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1980. – № 7. – С. 1685.
64. Клочков В.В., Аганов А.В., Самитов Ю.Ю., Арбузов Б.А. Принципы корректного описания внутримолекулярных процессов в динамическом ЯМР // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1984. – № 11. – С. 2507–2512.
65. Ильясов К.А., Еникеев К.М., Клочков В.В., Аганов А.В. Исследование многопозиционного конформационного обмена в 2,2-диметил-1,3-дитиепине и его 5,6-бензаналоге методом двумерной ЯМР спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1989. – № 7. – С. 1696–1699.
66. Ильясов К.А., Еникеев К.М., Клочков В.В., Аганов А.В. 2М-ЯМР обнаружение спектрально ненаблюдаемых компонентов конформационного обмена // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1990. – № 1. – С. 224–225.
67. Il'asov K.A., Klochkov V.V., Aganov A.V. Indirect Detection of Spectroscopically Unobservable Components of Chemical Exchange by NOESY 2DNMR // Appl. Magn. Res. – 1993. – N 5. – P. 425–431.
68. Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Ремизов А.Б., Аганов А.В., Анонимова И.В., Сергеева Г.Н., Клочков В.В. Конформационная негомогенность фталилсульфита и фталилселенита // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 239, № 1. – С. 109–111.
69. Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Ремизов А.Б., Клочков В.В., Аганов А.В., Тимербаев М.Б. Stereoхимия семичленных гетероциклов. Сообщение 3. Конформации 5,6-дихлор-1,3-диоксациклопентенов-5 и конформационный эффект планарного фрагмента // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1980. – № 3. – С. 1794–1799.
70. Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Клочков В.В., Анонимова И.В., Аганов А.В. Stereoхимия семичленных гетероциклов. IX. Конформационные свойства 2-бутен-1,4-дисульфита и его 2,3-дизамещенных. Роль планарных фрагментов // Ж. общ. химии. – 1983. – Т. 53, вып. 2. – С. 442–450.

71. a) St-Amour R., St-Jacques M. The conformational properties of seven-membered heterocycles: 1,3-dioxacyclohept-5-ene and its 2-substituted derivatives // *Canad. J. Chem.* – 1981. – Vol. 59, N 15. – P. 2283–2289; б) St-Amour R., St-Jacques M. Nuclear magnetic resonance characterization of the ring conformations of monosubstituted derivatives of 1,3-dioxo-5,6-benzocycloheptene // *Canad. J. Chem.* – 1983. – Vol. 61, N 1. – P.109–115; в) Faucher H., Guimaraes A., Robert J.B., Sauriol F., St-Jacques M. Conformational studies of 7-membered cyclic sulfites. 3-oxo-2,4,3-dioxathiepin and 3-oxo-2,4,3-benzodioxathiepin // *Tetrahedron.* – 1981. – Vol. 37, N 4. – P. 689–701.
72. а) Grand A., Roberts J.B. The crystal and molecular structures of six- and seven-membered ring organophosphorinanes and 1,5-dihydro-1,4,3-benzodioxaphosphepines // *Acta crystallograph.* – 1978. – Vol. 54, N 1. – P. 199–207; б) Guimaraes A.C., Robert J.B., Taieb C., Tabony J. ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR and conformational study of 7-membered ring organophosphorus compounds. 1,3,2-dioxaphosphepanes // *Org. Magn. Res.* – 1978. – Vol. 11, N 8. – P. 411–417.
73. Арбузов Б.А., Аганов А.В., Клочков В.В., Кадыров Р.А., Аршинова Р.П. Прямое наблюдение конформеров 2-диметиламино-5,6-бенз-1,3,2-диоксафосфепана методом ПМР // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1982. – № 5. – С. 1195–1196.
74. Арбузов Б.А., Кадыров Р.А., Клочков В.В., Аршинова Р.П., Аганов А.В. Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. Сообщ. 26. Синтез и строение 2-диалкиламино-1,3,2-диоксафосфепанов с планарной группой в цикле // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1982. – № 3. – С. 588–593.
75. Арбузов Б.А., Аганов А.В., Клочков В.В., Анонимова И.В., Чадаева И.А. Спектры ПМР и конформации некоторых семичленных галоидангидридов и эфиров мышьяковистой кислоты с планарным фрагментом // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1982. – № 6. – С.1432.
76. Арбузов Б.А., Клочков В.В., Аганов А.В., Мареев Ю.М., Самитов Ю.Ю. Внутримолекулярная динамика 2-третбутоксид-5,6-бензо-1,3,2-диоксастибепана и некоторых 1,3,2-диоксастибинанов // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1980. – № 7. – С. 1687.
77. Клочков В.В., Аганов А.В. Общие закономерности конформационных переходов в циклических молекулах // *Ж. общ. химии.* – 1993. – Т. 63, вып. 4. – С. 751–761.

78. Aganov A.V., Klochkov V.V. DNMR Spectroscopy of middle-size heterocycles // In: The Latest NMR Research in Russia. Norell Press. Ed. A.I. Koltsov. – N.-Y, 1996. – P. 1–22.
79. а) Denney D.B., Denney D.Z., Hammond Ph.J., Tseng K.-S. Structures of some condensation products of α -dicarbonyl compounds and tris(amino)phosphines in solution // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – Vol. 103, N 8. – P. 2054–2057; б) Denney D.B., Pastor S.D. Structures in solution of adducts of hexamethylphosphorus triamide and substituted benzyls // Phosphorus and Sulfur. – 1983. – Vol. 16, N 1. – P. 239–246.
80. Полежаева Н.А., Аганов А.В., Хаяров А.И., Арбузов Б.А. Фосфоротропная таутомерия 1,2-оксафосфа (Р)У-ленов // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 261, № 2. – С. 376–381.
81. Арбузов Б.А., Полежаева Н.А., Галиаскарова Р.Т., Аганов А.В., Хаяров А.И. Взаимодействие триметилфосфита с п-диметиламинобензилиденем с новыми производными моно- и дикарбонильных соединений // ЖОХ. – 1982. – Т. 52, № 5. – С. 1024–1029.
82. Arbusov B.A., Polezhaeva N.A., Aganov A.V., Khajarov A.I. Phosphorotropic tautomerism of cyclic phosphoranes // Phosph. and Sulf. – 1985. – V. 18, N 13. – P. 440.
83. а) Meinema H.A., Holtes J.G. Investigations on organoantimony compounds VI. Preparation and properties of thermally stable dialkylantimony (V) compounds of the types $R_2Sb(OR)_3$, $R_2Sb(OAc)_3$ and $R_2Sb(O)OH$ // J. Organomet. Chem. – 1972. – Vol. 36, N 2. – P. 313–322; б) Arbusov B.A., Samitov Ju.Ju., Mareev Ju.M., Vinogradova V.S. Polyhedral stereochemistry of dimeralkoxy- and chloralkoxyantimony(V) derivatives // Phosphorus and Sulfur. – 1978. – Vol. 4, N 1. – P. 53–58.
84. Арбузов Б.А., Клочков В.В., Аганов А.В., Мареев Ю.М., Самитов Ю.Ю., Виноградова В.С. К вопросу детектирования псевдовращения в димерах пентаалкоксипроизводных сурьмы по данным ЯМР 1H // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1983. – № 3. – С. 529–536.
85. Аганов А.В., Мусина А.А. (Нафикова), Курамшин И.Я., Яркова Э.Г., Самитов Ю.Ю., Муратова А.А. Геометрическая изомерия и псевдовращение в комплексах хлорного олова с фосфорорганическими лигандами // Ж. структ. химии. – 1974. – Т. 15, № 5. – С. 779.
86. а) Мусина А.А. (Нафикова), Аганов А.В., Курамшин И.Я., Самитов Ю.Ю., Муратова А.А. О динамической стереохимии

- некоторых комплексов тетрагалогенидов олова с фосфорорганическими лигандами. Данные ЯМР ^1H и ^{31}P // Ж. структ. химии. – 1976. – Т. 18, № 2. – С. 315; б) Арбузов Б.А., Мусина А.А. (Нафикова), Аганов А.В., Аминова Р.М., Полежаева Н.А., Самитов Ю.Ю. О связи параметров ЯМР ^1H , ^{31}P и электронного распределения в некоторых циклических окса- и оксатиофосфоранах // ДАН СССР. – 1976. – Т. 228, № 4. – С. 865–868.
87. Аганов А.В., Самитов Ю.Ю., Клейман Ю.Л., Шрейберт А.И. Влияние растворителя на барьер инверсии диперекиси ацетона // Журн. структ. химии. – 1970. – Т. 11, № 4. – С. 770–771.
88. а) Арбузов Б.А., Зобова Н.Н., Аганов А.В., Софронова О.В. Реакции ацилизоцианатов с дизамещенными амидами // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1975. – №3. – С. 712–714; б) Арбузов Б.А., Аганов А.В., Зобова В.Н., Софронова О.В. Взаимодействие ацилизоцианатов с дизамещенными амидами и исследование внутреннего заторможенного вращения в молекулах амидинов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1977. – № 2. – С. 387–392; в) Зобова Н.Н., Аганов А.В., Клочков В.В., Назырова А.З. Синтез и стереодинамика N-ациламидинов // Ж. общ. химии. – 1987. – Т. 57, вып. 9. – С. 2064–2068.
89. Латыпов Ш.К., Клочков В.В., Юлдашева Л.К., Аганов А.В., Ильясов А.В., Арбузов Б.А. Эффекты растворителя на параметры конформационного равновесия 2-замещенных 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептенов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1987. – № 3. – С. 545–548.
90. Латыпов Ш.К., Клочков В.В., Ильясов А.В., Аганов А.В. Влияние растворителя на активационные параметры конформационных превращений 2-замещенных 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептенов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1989. – № 6. – С. 1253–1256.
91. Латыпов Ш.К., Клочков В.В. Влияние растворителя на термодинамические параметры конформационных превращений: псевдоэффекты среды // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1990. – № 1. – С. 41–46.
92. Клочков В.В., Латыпов Ш.К., Ильясов А.В., Аганов А.В. Влияние среды на термодинамические параметры конформационных превращений некоторых частично закрепленных семичленных 1,3-гетероциклов по данным ЯМР // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1990. – № 6. – С. 1300–1303.

93. Латыпов Ш.К., Клочков В.В., Ильясов А.В., Аганов А.В. Количественная оценка влияния среды на термодинамические параметры конформационных превращений по данным ЯМР ^1H в растворах и газах // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1991. – № 8. – С. 1782–1789.
94. Клочков В.В., Латыпов Ш.К., Аганов А.В. Влияние среды на термодинамические параметры конформационных превращений в циклах // Ж. общ. химии. – 1993. – Т. 63, вып. 4. – С. 721–739.
95. Dimitrov V.S., Ladd J.A. A Double - Fitting Procedure for Two-Site Exchange Analysis // J. Magn. Res. – 1979. – Vol. 36, N 3. – P. 401–409.
96. Клочков В.В., Латыпов Ш.К., Аганов А.В. Влияние среды на активационные параметры конформационных превращений 2-замещенных-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептенов // Ж. общ. химии. – 1994. – Т. 64, вып. 5. – С. 840–845.
97. Клочков В.В., Латыпов Ш.К., Рахматуллин А.И., Вафина Р.М., Климовицкий Е.Н., Аганов А.В. Влияние фазового состояния (газ, раствор, твердая фаза) на конформации 2-этинил-1,3-диоксанов. Данные ЯМР // ЖОХ. – 1998. – Т. 68, вып. 1. – С. 140–145.
98. Клочков В.В., Рахматуллин А.И., Юльметов А.Р., Аганов А.В. Конформации 2,9,10-триметил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена в различных растворителях и твердой фазе. Данные ЯМР // ЖОХ. – 1998. – Т. 68, вып. 8. – С. 1374–1375.
99. а) Ernst R.R., Macura S., Huang Y., Suter D. Two-dimensional chemical exchange and cross-relaxation spectroscopy of coupled nuclear spins // J. Magn. Reson. – 1981. – Vol. 43. – P. 259–281; б) Macura S., Wuthrich K., Ernst R.R. Separation and suppression of coherent transfer effects in two-dimensional NOE and chemical exchange spectroscopy // J. Magn. Reson. – 1982. – Vol. 46, N 2. – P. 269–282.
100. Клочков В.В., Хайрутдинов Б.И., Шайхутдинов Р.А., Финдаисен М., Бергер С. Определение структурной геометрии 2-фенил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептен-1-оксида // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 8. – С. 1339–1341.
101. Gadiev T.A., Kairutdinov B.I., Shaikhutdinov R.A., Karatayeva F.Kh., Aganov A.V., Klochkov V.V. Spatial structure of dimeric capsules of tetraurea calix[4]arenes in solutions according to 2D NMR (NOESY) spectroscopy // Appl. Magnetic Resonance. – 2003. – V. 25, N 2. – P. 347–352.

102. Gadiev T.A., Khairutdinov B.I., Antipin I.S., Klochkov V.V. Analysis of the spatial structure of calixarenes in solutions by 2-D NMR (NOESY) spectroscopy // *Appl. Magnetic Resonance*. – 2006. – V. 30, N 2. – P. 65–73.
103. Klochkov V.V., Karatayeva F.Kh., Shaikhutdinov R.A., Khairutdinov B.I., Molins M.-A., Pons M. The separation of cross-relaxation and exchange in two-site spin systems without resolved couplings. // *Appl. Magnetic Resonance*. – 2002. – V. 22, N 4. – P. 431–438.
104. Mogck O., Pons M., Bohmer V., Vogt W. NMR Studies of the Reversible Dimerization and Guest Exchange Processes of Tetra Urea Calyx[4]arenes Using a Derivative with Lower Symmetry // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119, N 24. – P. 5706–5712.
105. а) Alba E., Tjandra N. NMR dipolar couplings for the structure determination of biopolymers in solution // *Progress in NMR spectroscopy*. – 2002. – Vol. 40. – P. 175–197; б) Klochkov V.V., Klochkov A.V., Thiele C.M., Berger S. A novel liquid crystalline system for partial alignment of polar organic molecules // *Journ. Magn. Res.* – 2006. – V. 179, N 1. – P. 58–63.
106. Клочков В.В., Хайрутдинов Б.И., Клочков А.В., Тагиров М.С., Тейл К.М., Бергер С., Вершинина И.С., Стойков И.И., Антипин И.С., Коновалов А.И. Использование лиотропной жидкокристаллической среды и констант остаточного диполь-дипольного взаимодействия для определения пространственного строения тиакаликс[4]аренов в растворах // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 2004. – Вып. 7. – С. 1411–1415.
107. а) Klochkov V.V., Khairutdinov B.I., Klochkov A.V., Shtyrilin V.G., Shaykhutdinov R.A. A spatial structure of triglycine determined by the residual dipolar couplings analysis // *Appl. Magnetic Resonance*. – 2003. – V. 25, N 1. – P. 113–119. б) Klochkov A.V., Khairutdinov B.I., Tagirov M.S., Klochkov V.V. Determination of the spatial structure of glutathione by residual dipolar coupling analysis // *Magn. Reson. Chem.* – 2005. – V. 43, N 11. – P. 948–951. в) Шамсутдинов М.Н., Юльметов А.Р., Клочков А.В., Бергер С., Аганов А.В., Клочков В.В. Пространственное строение тетрапептида nAc-Ser-Phe-Val-Gly-OMe по данным двумерной ^1H - ^1H NOESY ЯМР спектроскопии. // *Ученые записки Казанского государственного университета*. – 2008. – Т. 150. Серия Естественные науки, книга 1. – С. 76–86.

108. а) Klochkov V.V., Baikeev R.F., Skirda V.D., Klochkov A.V., Muhamadiev F.R., Baskyr I., Berger S. Spatial structure of peptides determined by residual dipolar couplings analysis // *Magn. Reson. in Chemistry*. – 2009. – V. 47, N 1. – P. 57–62; б) Klochkov V.V., Klochkov A.V., Schamsutdinov M.N., Efimov S.V., Krutikov A.A., Gilyazetdinov E.M., Zyavkina Y.Y., Shtyrlin V.G. A spatial structure of tripeptides glycylglycyl-L-histidine and glycylglycyl-L-tyrosine based on residual dipolar couplings and quantum-chemical computations // *Mendeleev Communications*. – 2011. – Vol. 21, N 2. – P. 72–74; в) Blokhin D.S., Efimov S.V., Klochkov A.V., Yulmetov A.R., Filippov A.V., Antzutkin O.N., Aganov A.V., Klochkov V.V. Spatial structure of the decapeptide Val-Ile-Lys-Lys-Ser-Thr-Ala-Leu-Leu-Gly in water and in a complex with sodium dodecyl sulfate micelles // *Applied Magnetic Resonance*. – 2011. – Vol. 41 (2–4). – P. 267–282.
109. а) Blochin D.S., Aganova O.V., Yulmetov A.R., Filippov A.V., Antzutkin O.N., Gizatullin B.I., Afonin S. and Klochkov V.V. Spatial structure of heptapeptide Gly-Ile-Leu-Asn-His-Met-Lys, a fragment of HIV enhancer prostatic acid phosphatase, in aqueous and in SDS micelle solutions // *J. Molecular Structure*. – 2013. – V. 1033. – P. 59–66; б) Usachev K.S., Efimov S.V., Yulmetov A.R., Filippov A.V., Antzutkin O.N., Afonin S., Klochkov V.V. Spatial structure of heptapeptide A β _{16–22} (beta-amyloid A β _{1–40} active fragment) in solution and in complex with a biological membrane model // *Magn. Reson. Chem.* – 2012. – Vol. 50, N 12. – P. 779–834; в) Usachev K.S., Filippov A.V., Antzutkin O.N., Klochkov V.V. Spatial structure of beta-amyloid A β _{1–40} in complex with a biological membrane model // *Advances in Alzheimer's Disease*. – 2012. – N 1. – P. 22–29.
110. а) Галиуллина Л.Ф., Блохин Д.С., Аганов А.В., Клочков В.В. Прямое наблюдение образования комплекса: холестерин – модель биологической мембраны методами ЯМР спектроскопии // *Клеточная трансплантология и тканевая инженерия*. – 2012 – Т. VII, N 3. – С. 41–48; б) Galiullina L.F., Blokhin D.S., Aganov A.V., Klochkov V.V. Investigation of cholesterol + model of biological membrane complex by NMR spectroscopy // *Magnetic Resonance in Solids (Electronic Journal)*. – 2012. – Vol. 14, № 2. – P. 12204 (7 pp).
111. а) Efimov S.V., Karataeva F.Kh., Aganov A.V., Berger S., Klochkov V.V. Spatial structure of cyclosporin A and insight into its flexibility // *J. Mol. Struc.* – 2013. – Vol. 1036. – P. 298–304.

- б) Efimov S.V., Klochkov V.V. NMR studies and molecular dynamics simulation of cyclosporin in complex with detergent micelles // *Magn. Resonance in Solids. EJ.* – 2012. – Vol. 14, N. 2. – 12202 (5 pp.).
112. а) Derome A.E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research.* – Cambridge: Pergamon, 1988. – 295 p.; б) Bax A., Subramanian S. Sensitivity-enhanced two-dimensional heteronuclear shift correlation NMR spectroscopy // *J. Magn. Reson.* – 1986. – Vol. 67. – P. 565–569; в) Parella T. Pulsed field gradients: a new tool for routine NMR // *Magn. Reson. Chem.* – 1998. – Vol. 36. – P. 467–495; г) Mandal P.K., Majumdar A.A. A comprehensive discussion of HSQC and HMQC pulse sequences // *Conc. Magn. Reson.* – 2004. – Part A. 20A. – P. 1–23; д) Ren F., Hogan P.C., Anderson A.J., Myers A.G. Kedarcidin Chromophore: Synthesis of Its Proposed Structure and Evidence for a Stereochemical Revision // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – P. 5381–5383; е) Bultman M.S., Ma J., Gin D.Y. Synthetic Access to the Chlorocyclopentane Cores of the Proposed Original and Revised Structures of Palau'amine // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 6821–6824.
113. Balandina A.A., Kalinin A.A., Mamedov V.A., Figadere B., Latypov Sh.K. Structure-NMR chemical shifts relationships for novel functionalized derivatives of quinoxalines // *Magn. Res. Chem.* – 2005. – V. 43. – P. 816–828.
114. Balandina, A.A., Latypov, Sh.K., Khairitdinova, E.D., Tsyrlina, E.M., Spirikhin, L.V., Yunusov, M.S. Accurate assignments in PMR and ^{13}C NMR spectra of anhydrolycoctonine using 2D spectroscopy // *Chem. Nat. Comp.* – 2008. – N. 44 (3). – P. 337–340.
115. Grösser T., Prato M., Lucchini V., Hirsch A. and Wudl F. Ring Expansion of the Fullerene Core by Highly Regioselective Formation of Diazafulleroids // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – Vol. 34. – P. 1343–1345.
116. Романова И., Ларионова О., Баландина А., Латыпов Ш., Мустафина А., Скрипачева В., Зверев В., Синяшин О. Протоноакцепторные свойства изоциануратозамещенных азагомофуллерена и фуллереноазиридина // *ЖОХ.* – 2008. – Т. 78, в. 3. – С. 466–471.
117. а) Claramunt R.M., Lopez C., Santa Maria M.D., Sanz D., Elguero J. The use of NMR spectroscopy to study tautomerism // *Prog. NMR Spectrosc.* – 2006. – Vol. 49. – P. 169–206;

- б) Németh B., Wéber C., Veszprémi T., Gáti T. and Demeter A. Carbon Protonation of 2,4,6-Triaminopyrimidines: Synthesis, NMR Studies, and Theoretical Calculations // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71. – P. 4910–4918.
118. Kozlov A., Semenov V., Mikhailov A., Aganov A., Smith M., Reznik V., Latypov Sh. Preferential Protonation and Methylation Site of the Thiopyrimidine Derivatives in Solution. *NMR Data // J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112, N. 10. – P. 3259–3267.
119. Balandina A., Safina D., Mamedov V., Latypov Sh. Application of theoretically computed chemical shifts to structure determination of novel heterocyclic compounds // *J. Mol. Struct.* – 2006. – V. 791. – P. 77–81.
120. а) Alkorta I, Elguero J. The calculated enthalpies of the nine pyrazole anions, cations, and radicals: a comparison with experiment // *Tetrahedron.* – 2006. – Vol. 62. – P. 8683–8686; б) Bagno A., Rastrelli F., Saielli G. Prediction of the ^1H and ^{13}C NMR Spectra of α -d-Glucose in Water by DFT Methods and MD Simulations // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72. – P. 7373–7381; в) Di Micco S., Boger D.L., Riccio R., Bifulco G. Structural Features of the (+)-Yatakemycin/d(GACTAATTGAC)-(GTCAATTAGTC) Complex – Quantum Mechanical Calculation of NMR Parameters as a Tool for the Characterization of Ligand/DNA Interactions // *Eur. J. Org. Chem.* – 2008. – P. 2454–2462.
121. Balandina A., Mamedov V., Franck X., Figadere B., Latypov Sh. Application of quantum chemical calculations of ^{13}C NMR chemical shifts to quinoxaline structure determination // *Tetr. Lett.* – 2004. – V. 45. – P. 4003–4007.
122. а) Semenov V., Galiullina L., Lodochnikova O., Kataeva O., Gubaidullin A., Chernova A., Efremov Yu., Latypov Sh., Reznik V. 1,3-bis[ω -(N-methyluracil-1-yl)alkyl]thymines and their 5,5'-cyclic counterparts: synthesis and structural features // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – P. 4578–4593.; б) Latypov Sh., Balandina A., Boccalini M., Matteucci A., Usachev K., Chimichi S. Structure Determination of Regioisomeric Fused Heterocycles by Combined Use of 2D NMR Experiments and GIAO DFT ^{13}C Chemical Shifts // *Euro J. Org. Chem.* – 2008. – P. 4640–4646.
123. а) Barfield M. DFT studies of the conformational/structural dependencies of geminal ^1H , ^1H scalar coupling $^2\text{J}(\text{H},\text{H}')$ in substituted methanes // *Magn. Res. Chem.* – 2007. – Vol. 45. – P. 634–646; б) Bifulco G., Dambruoso P., Gomez-Paloma L. and

- Riccio R. Determination of Relative Configuration in Organic Compounds by NMR Spectroscopy and Computational Methods // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 3744–3779; в) Chini M.G., Riccio R., Bifulco G. DFT/NMR integrated approach: a valid support to the total synthesis of chiral molecules // *Magn. Reson. Chem.* – 2008. – Vol. 46. – P. 962–968.
124. а) Хофман Р. Такой одинаковый и разный мир / пер. с англ. к.ф.-м.н. А.В.Хачояна; под ред. Ю.А.Данилова // М.: Мир, 2001. – 294 с.; б) Murakami H. From racemates to single enantiomers chiral synthetic drugs over the last 20 years (Novel optical resolution technologies) // *Top Curr. Chem.* – 2007. – Vol. 269. – P. 273–299.
125. Latypov Sh.K., Seco J.M., Quinoa E., Riguera R. Conformational Structure and Dynamics of Arylmethoxyacetates: DNMR Spectroscopy and Aromatic Shielding Effects // *J. Org. Chem.* – 1995. – V. 60. – P. 504–515.
126. а) Seco J.M., Latypov Sh., Quinoa E., Riguera R. Determining Factors in the Assignment of the Absolute Configuration of Secondary Alcohols by NMR. The Use Anisotropic Effects at Remote Positions // *Tetrahedron.* – 1997. – V. 53. – P. 8541–8564; б) Latypov Sh.K., Seco J.M., Quinoa E., Riguera R. Determination of the Absolute Stereochemistry of Chiral Amines by ¹H NMR of Arylmethoxyacetic Acid Amides: The Conformational Model // *J. Org. Chem.* – 1995. – V. 60. – P. 1538–1545; в) Latypov Sh.K., Ferreira M.J., Quinoa E., Riguera R. Assignment of the Absolute Configuration of *α*-Chiral Primary Alcohols by NMR: Scope and Limitations // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 4741–4751.
127. а) Ferreira M.J., Latypov Sh.K., Quinoa E., Riguera R. Conformational analysis of carboxylic acids and esters from them derived. NMR determination of absolute configuration // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65. – P. 2658–2666; б) Latypov Sh.K., Seco J.M., Quinoa E., Riguera R. Are Both the (R)- and the (S)-MPA Esters Really Needed for the Assignment of the Absolute Configuration of Secondary Alcohols by NMR? The Use of a Single Derivative // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 877–882; в) Latypov Sh.K., Seco J.M., Quinoa E., Riguera R. MTPA vs MPA in the Determination of the Absolute Configuration of Chiral Alcohols by ¹H NMR // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – P. 8569–8577; г) Seco J.M., Latypov Sh.K., Quinoa E., Riguera R. Choosing the Right Reagent for the Determination of the Absolute

- Configuration of Amines by NMR: MTPA or MPA? // *J. Org. Chem.* – 1997. – V. 62. – P. 7569–7574.
128. a) Latypov Sh.K., Aganov A.V., Tahara S., Fukushi Yu. Conformational analysis of MNCB(MBNC) esters and amides: Promising chiral reagents for the stereoselective applications // *Tetrahedron.* – 1999. – V. 55. – P. 7305–7318; б) Latypov Sh.K., Riguera R., Smith M.B., Polivkova J. Conformational Analysis of 1-(Alkoxyethyl)-5(R)-methyl-2-pyrrolidinone Derivatives. Determination of the Absolute Stereochemistry of Alcohols // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 8682–8688.
129. Latypov Sh.K., Galiullina N.F., Aganov A.V., Kataev V.E., Riguera R. Determination of absolute configuration of secondary alcohols and amines by NMR of CDR fragment // *Tetrahedron.* – 2001. – V. 57. – P. 2231–2236.
130. a) Stott K., Stonehouse J., Keeler J., Hwang T.-L., Shaka A.J. Excitation Sculpting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Application to Selective NOE Experiments // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 4199–4200; б) Stott K., Keeler J., Van Q.N., Shaka A.J. One-Dimensional NOE Experiments Using Pulsed Field Gradients // *J. Magn. Reson.* – 1997. – Vol. 125. – P. 302–324.
131. Medvedeva N., Mukhtarova L., Mukhitova F., Balandina A., Latypov Sh., Grechkin A. Cyclization of natural allene oxide in aprotic solvent: formation of the novel oxylipin methyl cis-12-oxo-10-phytoenoate. // *Chem. Phys. Lipids.* – 2007. – V. 148. – N 2. – P. 91–96.
132. Gloe K. *Macrocyclic chemistry: Current Trends and Future // Perspectives*, 1st edn. Springer, Netherlands. – 2005.
133. Latypov Sh.K., Fernandez R., Quinoa E., Riguera R. The Conformation of Aldisin and Analogous. A Potential Model for Expanded Nucleosides // *Tetrahedron.* – 1995. – V. 51. – P.1301–1310.
134. a) Estevez L., Gonzalez-Moa M.J., Terán C., Mosquera R.A. Conformational study and electron density analysis of 9-[tetrahydropyran-3-yl]purine derivatives // *Tetrahedron.* – 2007. – Vol. 63. – P. 717–726; б) Locke J.M., Crumbie R.L., Griffith R., Bailey T.D., Boyd S. and Roberts J.D. Probing Molecular Shape. 1. Conformational Studies of 5-Hydroxyhexahydropyrimidine and Related Compounds // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72. – P. 4156–4162; в) Latypov Sh.K., Kozlov A.V., Hey-Hawkins E., Balueva A.S., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Structure,

- Conformation and Dynamics of P,N-Containing Cyclophanes in Solution // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – P. 2588–2596;
- r) Latypov Sh.K., Strel'nik A.G., Ignatieva S.N., Hey-Hawkins E., Balueva A.S., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Structure and Dynamics of P,N-Containing Heterocycles and Their Metal Complexes in Solution // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 116. – P. 3182–3193;
- д) Latypov Sh.K., Kharlamov S.V., Muravev A.A., Balandina A.A., Solovieva S.E., Antipin I.S., Kononov A.I. Conformational Diversity and Dynamics of distally disubstituted calix and Thiocalix[4]arenes in Solution // *J. Phys. Org. Chem.* – 2013. – Accepted for publication.
135. Balandina A., Mamedov V., Latypov Sh. Solution conformations of novel redox-active cyclophane based on biindolizinequinoxaline // *J. Mol. Struct.* – 2008. – N 889, I. 1-3. – P.89–97.
136. Galiullina L., Shulaeva M., Fattahov S., Reznik V., Latypov Sh. 3D structure of disulfide derivatives of isocyanuric acids in solution // *J. Mol. Struct.* – 2007. – V. 837. – P. 245–251.
137. Korochkina M., Fontanella M., Casnati A., Arduini A., Sansone F., Ungaro R., Latypov Sh., Kataev V., Alfonsov V. Synthesis and Spectroscopic Studies of Isosteviol-Calix[4]arene and -Calix[6]arene Conjugates // *Tetrahedron.* – 2005. – V. 61. – P. 5457–5463.
138. Galiullina L., Nikolaev A., Semenov V., Reznik V., Latypov Sh. Structure of Pyrimidinocyclophanes in solution by NMR // *Tetrahedron.* – 2006. – V. 62. – P. 7021–7033.
139. Kozlov A.V., Semenov V.E., Mikhailov A.S., Reznik V.S., Latypov Sh.K. Structure and Dynamics of Pyrimidine Based Macrocycles in Solution // *Tetr. Lett.* – 2008. – N 47. – P. 6674–6678.
140. Latypov Sh.K., Franck X., Jullian J-Ch., Hocquemiller R., Figadere B. NMR Determination of Absolute Configuration of Butenolides of Annonaceous Type // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V. 8. – P. 5662–5666.
141. Franck X., Jullian J-Ch., Latypov Sh.K., Hocquemiller R., Figadere B. NMR Determination of Absolute Configuration of α -Acyloxy Ketones // *Tetrahedron Asymmetry.* – 2003. – V. 14. – P. 963–966.
142. Mitra A., Seaton P.J., Assarpour R.A., Williamson T. Unprecedented concentration dependent chemical shift variation in ^1H -NMR studies: A caveat in the investigations of molecular recognition and structure elucidation // *Tetrahedron.* – 1998. – Vol. 54. – P. 15489–15498.

143. Latypov Sh.K., Fakhfakh M.A., Jullian J.-Ch., Franck X., Hocquemiller R., Figadère B. Self-associative properties of quinoline derivatives in solution // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 2005. – V. 78, N 7. – P. 1296–1301.
144. а) Graeser M., Pippel E., Greiner A. and Wendorff J.H. Polymer Core-Shell Fibers with Metal Nanoparticles as Nanoreactor for Catalysis // *Macromolecules.* – 2007. – Vol. 40. – P. 6032–6039; б) Zakharova L.Y., Ibragimova A.R., Valeeva F.G., Zakharov A.V., Mustafina A.R., Kudryavtseva L.A., Harlampidi H.E. and Konovalov A.I. Nanosized Reactors Based on Polyethyleneimines: From Microheterogeneous Systems to Immobilized Catalysts // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23. – P. 3214–3224.
145. Харламов С.В., Жильцова Е.П., Гайнанова Г.А., Кудрявцева Л.А., Тимошева А.П., Аганов А.В., Латыпов Ш.К. Агрегация в бинарной системе цетилтриметиламмоний бромид – полиэтиленгликоль-600-монолаурат // *Коллоидный журнал.* – 2006. – V. 68. – С. 550–557.
146. а) Durand E., Clemancey M., Quoineaud A.A., Verstraete J., Espinat D., Lancelin J.M. H-1 diffusion-ordered spectroscopy (DOSY) nuclear magnetic resonance (NMR) as a powerful tool for the analysis of hydrocarbon mixtures and asphaltenes // *Energy & Fuels.* – 2008. – V. 22. – P. 2604–2610; б) Харламов С.В., Латыпов Ш.К. Современная диффузионно-упорядоченная спектроскопия ЯМР в химии супрамолекулярных систем: возможности и ограничения // *Успехи химии.* – 2010. – № 79. – С. 699–719.
147. Zakharova L., Semenov V., Voronin M., Valeeva F., Ibragimova A., Giniatullin R., Chernova A., Kharlamov S., Kudryavtseva L., Latypov Sh., Reznik V., Konovalov A. Nanoreactors Based on Amphiphilic Uracilophanes: Self-Organization and Reactivity Study // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – Vol. 111. – P. 14152–14162.
148. а) Wie Y., Chen Ch.-T. Doubly Ortho-Linked cis-4,4'-Bis(diaryl-amino)stilbene/Fluorene Hybrids as Efficient Nondoped, Sky-Blue Fluorescent Materials for Optoelectronic Applications // *J. Am. Chem. Soc.* – Vol. 129. – P. 7478–7479; б) Yang R., Xu Y., Dang X.-D., Nguyen T.-Q., Cao Y. and Bazan G.C. Conjugated Oligoelectrolyte Electron Transport/Injection Layers for Organic Optoelectronic Devices // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 3282.
149. а) Osaki M., Takashima Y., Yamaguchi H. and Harada A. An Artificial Molecular Chaperone: Poly-pseudo-rotaxane with an

- Extensible Axle // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – P. 14452–14457; б) Frey J., Tock C., Collin J.-P., Heitz V. and Sauvage J.-P. A [3]Rotaxane with Two Porphyrinic Plates Acting as an Adaptable Receptor // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. – Vol. 130. – P. 4592–4593.
150. Kharlamov S.V., Ziganshina A.Y., Aganov A.V., Konovalov A.I., Latypov Sh.K. Solution structure and equilibrium of new calix[4]resorcinarene complexes – prototype of molecular machines. NMR data // *J. Incl. Phenom.* – 2007. – V. 58 (3–4). – P. 389–398.
151. Kharlamov S., Ziganshina A., Mukhitova R., Latypov Sh., Konovalov A. Redox induced translocation of a guest molecule between viologen–resorcinarene and β -cyclodextrin // *Tetr. Lett.* – 2008. – N 49. – P. 2566–2568.
152. Ziganshina A.Y., Kharlamov S.V., Korshin D.E., Mukhitova R.K., Kazakova E.Kh., Latypov Sh.K., Yanilkin V.V., Konovalov A.I. Electrochemical behaviour of a molecular capsule based on methylviologen–resorcinarene and sulfonatomethylene-resorcinarene // *Tetr. Lett.* – 2008. – N 49. – P. 5312–5315.
153. Karatayeva F.Kh., Klochkov V.V., Aganov A.V. Dynamic ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR Spectroscopy of the Crown Containing N-(thio)phosphoryl(thio)urea // *Appl. Magn. Res.* – 1998. – V. 14. – P. 545–558.
154. Аганов А.В., Клочков В.В., Чернов П.П., Каргин Ю.М., Ильясов А.В., Гарифзянов Г.Г., Марченко Г.Н. ЯСР ^{13}C химические сдвиги мономерных фрагментов нитроцеллюлозы // *ДАН СССР.* – 1987. – Т. 295, № 5. – С. 1163–1166.
155. а) Аганов А.В., Антоновский В.Л. Спектры ЯМР ^{13}C пероксидов // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1982. – № 2. – С. 271–275; б) Аганов А.В., Клочков В.В., Антоновский В.Л., Чернов П.П., Кошель Г.Н. Спектроскопия ЯМР ^{13}C пероксидных производных цикланов и циклических пероксидов // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1987. – № 3. – С. 323–328.
156. а) Kon'kin A.L., Shtyrlin V.G., Garipov R.R., Aganov A.V., Zakharov A.V., Krinichnyi V.I., Adams P.N., Monkman A.P. EPR, charge transport, and spin dynamics in doped polyanilines // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, N 7. – P. 075203–075214; б) Konkin A.L., Schroedner H.-K.R.M., Shtyrlin V.G., Garipov R.R., Ida T., Raetzsch M., Aganov A.V., Nazmutdinova G.A. Time-resolved ESR studies on transient radicals photogenerated in solutions of

- melamine in ethylene glycol // *Chemical Physics*. – 2006. – V. 324. – P. 563–572; в) Garipov R.R., Shtyrlin V.G., Safin D.A., Zyavkina Y.I., Sokolov F.D., Konkin A.L., Aganov A.V., Zakharov A.V. Combined EPR and DFT study of the copper(II) complexes with N-phosphoryl thioureas // *Chem. Phys.* – 2006. – V. 320. – P. 59–74; г) Konkin A., Wendler F., Meister F., Roth H.-K., Aganov A., Ambacher O. N-Methylmorpholine-N-oxide ring cleavage registration by ESR under heating conditions of the Lyocell process // *Spectr. Chim. Acta. Part A*. – 2008. – V. 69. – P. 1053–1055; д) Konkin A., Bounioux C., Ritter U., Scharff P., Katz E.A., Aganov A., Gobsch G., Hoppe H., Ecke G., Roth H.-K. ESR and LESR X-band study of morphology and charge carrier interaction in blended P3HT-SWCNT and P3HT-PCBM-SWCNT solid thin films // *Synthetic Metals*. – 2011. – Vol. 161, N 21–22. – P. 2241–2248.
157. а) Aganov A.V., Guseva D.S., Zverev D.G., Silkin N.I., Shtyrlin V.G., Chelyshev Yu.A. Cu(II) Content in the Structures of the Peripheral Nervous System at Their Damage // *Appl. Magn. Reson.* – 2006. – V. 30. – P. 201–206; б) Яруллина Д.З., Ильинская О.Н., Аганов А.В., Силкин Н.И., Зверев Д.Г. Альтернативные пути образования оксида азота у лактобацилл: обнаружение возможной NO-синктазной активности методом ЭПР // *Микробиология*. – 2006. – Т. 75, № 6. – С. 1–6.
158. а) Аганов А.В., Сафиуллин Р.К., Скворцов А.И., Таюрский Д.А. Учебное пособие «Физика вокруг нас». Качественные задачи по физике: – Казань: Изд-во КГУ, 1996. – 312 с. б) Аганов А.В., Сафиуллин Р.К., Скворцов А.И., Таюрский Д.А. Учебное пособие «Физика вокруг нас». Качественные задачи по физике. – Казань: Изд-во КГУ, 1997. – 343 с. Перевод 2-го издания на татарский язык; в) Аганов А.В., Сафиуллин Р.К., Скворцов А.И., Таюрский Д.А. Учебное пособие «Физика вокруг нас!». Качественные задачи по физике. – М.: «Дом педагогики», 1998. – 332 с.; г) Aganov A.V., Safiullin R.K., Skvortsov A.I., Tayrskii D.A. Physics here, there and everywhere. – КГУ, 2003. – 159 с.
159. Аганов А.В. Проблемы образования: мифы, реальность, заблуждения // *Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Физико-математические науки*. – 2006. – Т. 148, кн. 3 – С. 152–169.
160. Аганов А.В., Малинина Ю.В., Челышев М.Ю. Экономические и правовые основы инновационной деятельности вуза:

постановка проблемы // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Физико-математические науки. – 2007. – Т. 149, кн. 1. – С. 146–155.

БИОГРАФИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК

1. **АЙХХОФФ** Уве (Uwe Eichhoff) (26.12.1939 Висбаден/Германия). Выпускник ун-та им. Иоганнеса Гутенберга в г. Майнц (1965). Стажировался на каф. молек. физики физ. ф-та МГУ у О.П. Ревокатова и В.А. Замкова (1965 – 1966). Канд. дисс. в области ЯМР в полимерах в Ин-те физхимии ун-та г. Майнц (позднее преобразован в Институт Макса Планка по исследованию полимеров) (1969). Сотрудник фирмы Bruker Physik AG (с 1970 г. – разработка многоядерного ЯМР спектрометра широких линий, научн. и коммерческий представитель в СССР/России (с 1971), основал вместе с женой Барбарой Айххофф сначала неофициальный и потом аккредитованный офис фирмы в ИНЭОС АН ССР, который потом был переведен в ИХФ СССР и далее в ИОХ РАН (в 1998 г. представительство реорганизовано в ООО «Брукер»). В настоящее время научн. и коммерческий консультант фирмы Bruker BioSpin GmbH для стран СНГ и Балтики. Почётный профессор МГУ (с 2006 г). Публикации: Атлас ЯМР-спектров широких линий всех элементов Менделеевской таблицы (совместно с В.А. Щербаковым); первая в России монография в области МРТ: *Т.А.Ахадов, В.О.Панов, У.Айххофф. Магнитно-Резонансная Томография спинного мозга и позвоночника*, М.: Изд-во РАН, 2000; издание первой книги о МРТ на русском языке *П.А. Ринк. Магнитный Резонанс в Медицине* (основной учебник Европейского форума по магнитному резонансу, перевод Э.И. Федина и В.Е. Сеницына. Изд-во Blackwell, 1995) и др. (более 100) в областях молекулярной физики, ЯМР, ЭПР, ИК-Фурье, МС, МРТ, гипертермии. Лекции на национальных и международных конференциях. Почетный профессор МГУ.

2. **АЙХХОФФ** Барбара (Barbara Eichhoff) (23.05.1941, Тетчен/Чехия), окончила в 1961 г. классическую гимназию в г. Висбаден, ст-ка фак-та Германистики и Славистики университета им. Иоганнеса Гутенберга в г. Майнц, вышла замуж за Уве Айххоффа и в период совместного пребывания в СССР (1966) работала над диссертацией о русской литературе XVIII века. С 1970 года сопровождает Уве Айххоффа в регулярных поездках в Москву по просьбе фирмы «Брукер», с 1973 г. сотрудник фирмы, уполномоченная и администратор фирмы «Брукер» по СССР (СНГ и странам Балтии), ответственная за организацию выставок и семинаров, координацию сервиса и переводы.

Успешный бизнес фирмы «Брукер» в России в немалой степени заслуга четы Айххофф.

3. **АЛЬТШУЛЕР** Семён Александрович (24.09.1911, Витебск – 24.01.1983, Казань) – физик-теор., чл.-корр. АН СССР (1976). Выпускник физмата КГУ (1932), асп. НИИ Физики МГУ (1932–1934), к.ф.-м.н. (1935, Казань, науч. рук. И.Е. Тамм, впоследствии лауреат Нобелевской премии по физике), зав. каф. теор. физики КГУ (1938 – 1941). В первые дни войны вступил добровольцем в ряды Красной армии. После демобилизации в 1946 г. вновь в Казани, где работал до конца жизни: зав. каф. теор. и эксп. физики (1954–1961), теор. физики (1961–1973), радиоспектроскопии и квант. эл.-ки (1973–1983), основатель (1957) и научн. рук. Проблемной лаб. Магнитной радиоспектроскопии и кв. эл.-ки (до 1983). По праву считается, что С.А. Альтшулером создана современная школа физики в Казанском ун-те. Альтшулер являлся предс. Научного совета АН СССР по проблеме «Радиоспектроскопия конденсированных сред», членом Президиума КФАН СССР. Работы посвящены, в основном, радиоспектроскопии и парамагнетизму, в частности ядерному магнетизму. В 1934 г. он совместно с И.Е. Таммом предсказал существование магнитного момента у нейтрона, правильно оценил его знак и величину, что впоследствии было экспериментально подтверждено. В 1948 г. им было обнаружено (совместно с Б.М. Козыревым и С.Г. Салиховым) влияние сверхтонких магнитных взаимодействий на спектры электронного парамагнитного резонанса. Эта работа позволила рассматривать ЭПР как новый метод иссл. конденсированных сред. С.А. Альтшулер – автор открытия (Госреестр открытий СССР с приоритетом от 9 июня 1952 г.) в следующей формулировке: «Теоретически установлено неизвестное ранее явление резонансного поглощения звука в парамагнетиках, обусловленное спин-фононными взаимодействиями и наступающее вблизи частот звука и квантовых переходов между магнитными подуровнями тела, обладающего электронным либо ядерным парамагнетизмом». Это открытие заложило основы нового направления – квантовой акустики. Им был предложен метод получения сверхнизких температур при помощи адиабатического размагничивания ядерных спинов, так называемых ван-флековских парамагнетиков, обнаружено явление лавинного излучения фононов. Лауреат Госпремии РТ в области науки и техники за 2006 год. Награжден тремя орденами Отечественной войны (I степени и два ордена II степени), орденами Трудового Красного Знамени, «Знак Почёта».

Ист. и лит.: А.М. Прохоров и др. Семен Александрович Альтишулер (К семидесятилетию со дня рождения). — УФН. — Т. 135. — № 11 (1981); Б.А. Арбузов и др. Памяти Семена Александровича Альтишулера. — УФН. — Т. 141. — № 11 (1983); Храмов Ю.А. Физики: биограф. спр. / под ред. А.И. Ахиезера. — Изд. 2-е, испр. и дополн. — М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. литер., 1983. — 400 с. — С. 12.; Семен Александрович Альтишулер: Воспоминания друзей, коллег, учеников. — Казань: Каз. гос. ун-т, 2001; Биография члена-корр. АН СССР С.А. Альтишулера, рассказанная им самим: новые материалы об учёном. Авторы: Н.С. Альтишулер, А.Л. Ларионов. Ж. «Вопросы истории естествознания и техники» (ВИЕТ). — 2011. — №3. — С.123–144; Здесь и далее при упоминании сотрудников университета материал частично заимствован из издания: Казанский университет. 1804 — 2004. Библиографический словарь: в 3-х т. — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2002-2004.

4. **АРБУЗОВ** Борис Александрович (4.11.1903, г. Новая Александрия Люблинской губернии — 6.11.1991, Казань) — химик-орг., акад. АН СССР (1953), почёт. акад. АН РТ (1991). Сын и ученик акад. АН СССР А.Е. Арбузова. В 1921 г. поступил на лесной ф-т Казанского ун-та. В 1926 окончил Казанский ин-тут сельского хозяйства и лесоводства, образованный на основе слияния лесного ф-та ун-та и сельхоз. ф-та Казанского политехнического ин-та. По окончании работал в Казанском ветеринарном ин-те (1929-1935) и одновременно в КХТИ: зав. каф. синт. каучука, проф. (1935). С 1938 в КГУ: зав. каф. орган. химии, декан химфака (1940-1950), рук. созданной им (1957) Проблемной лаб. изучения структуры органических соединений. В период ВОВ зав. лаб. ВМС эвакуированного в Казань ИОХ АН СССР, д-р НИХИ им. А.М. Бутлерова при КГУ (1960-1980). Организатор и первый д-р Ин-та орг. химии (1965 г. ИОФХа им. А.Е. Арбузова КФАН СССР (КазНЦ РАН). Д.х.н. (1937, степень к.н. в те времена не присваивалась), чл.-корр. АН СССР (1943). В соавторстве сделан ряд открытий: реакции образования триарилметильных радикалов (с А.Е. Арбузовым), реакции циклоприсоединения кислых эфиров кислот фосфора к непредельным соединениям (с А.Н. Пудовиком); реакции циклоприсоединения тригалогенидов фосфора к диенам и создание лекарственного препарата «димефосфон» (с А.О. Визелем), перегруппировки бициклического терпена (с З.Г. Исаевой). Является родоначальником внедрения физических методов в практику химических исследований в СССР. Член ряда международных научных обществ, лауреат Государственной премии СССР (1951),

Ленинской премии (1978), премии им. А.М. Бутлерова (1928), премии им. Д.И. Менделеева (1949), награждён Большой почётной серебряной медалью Парижа (1969) в связи с 300-летием открытия элемента «фосфора». Б.А. Арбузов вел большую общественную работу: депутат и зам. предс. Верховного Совета ТАССР (1955–1966), депутат Совета Союза в Верховном Совете СССР (1966–1989), зам. пред. (1951–1962) и чл. Татарстанского республиканского комитета защиты мира, чл. экспертной комиссии по химии и хим. технологии Комитета по Государственным и Ленинским премиям (1953–1971), чл. бюро отделения общей и технической химии АН СССР (1958–1990) и ряда научных советов АН СССР, химической секции ВАК (1938–1941, 1944–1972) и пленума ВАК (1967–1972), экспертной комиссии по присуждению премий АН СССР им. С.В. Лебедева (1962–1964) и им. А.М. Бутлерова (с 1962). Герой Соц. Труда (1969), награжден также другими госнаградами.

Ист. и лит.: *Абрамов В.С., Аксёнова Н.Н. Б.А.Арбузов. – Казань, 1946; Камай Г.Х., Кухтин В.А. Б.А.Арбузов // ЖОХ. – 1963. – Т. 33, вып. 11; БСЭ; Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в орган. химии: Справочник. – М., 1976; Борис Александрович Арбузов. – 2-е изд., доп. – М., 1983. (Материалы библиографии учёных СССР. Сер. хим. наук. Вып. 74); Волков В.А., Венский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира: Биограф. справочник. – М., 1991; Ин-т полимеров, 1917–2001.; Большая биографическая энциклопедия. 2009. <http://dic.academic.ru/searchall.php>.*

5. АРСЕНЬЕВ Александр Сергеевич (1.01.1952) – проф., зав. лаб. ЯМР Ин-та биоорг. химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН. Выпускник химфака Белорусского госуниверситета, Минск (1973), асп. Ин-та биоорг. химии им. М.М. Шемякина РАН (1973–1976), к.х.н. (1979, науч. рук. В.Ф. Быстров, Москва), д.х.н. (1988, Москва), м.н.с. (1976–1981), н.с. (1982–1986), с.н.с. (1986–1990), зам. д-ра (1991–1993), зав. лаб. ЯМР того же ин-та (с 1991), зав. отделом физико-химической биологии и биотехнологии МФТИ. Основная область исследований – спектроскопия ЯМР, пространственная структура и динамика растворимых в воде мембранных пептидов и белков.

Награды: премия им. Ю.А. Овчинникова РАН (1993) в области физико-химической биологии за «ЯМР исследования мембранных пептидов и белков» и премия Совета науки о жизни и биотехнологии РАН и Министерства науки и технической политики РФ (1996) за

работу «Пространственная структура мембран и мембранных активных белков».

Член научных советов РАН по биоорг. химии (с 1991), биофизике (с 1992), совета Российской госпрограммы по белковому инжинирингу (с 1989), ред. совета ж. «Journal of Biomolecular NMR» (с 1991) и биоорг. химии (с 1991).

6. БАШКИРОВ Шамиль Шагивалеевич (1.1.1927, Казань – 4.03.2010, Казань) – физик-теор., проф. (1971), чл.-корр. АН РТ (1994). Выпускник физмата КГУ (1951). По окончании ун-та асс., ст. преп. каф. физики Марийского пединститута (г. Йошкар-Ола), асс. каф. АР-1 КАИ (ныне Казанский государственный технический ун-т). С 1957 в Казанском пединституте (впоследствии Татарский государственный гуманитарный педагогический ун-т, присоединенный в 2012 году к Казанскому федеральному ун-ту (КФУ)): ст. преп., доц. каф. физики (1960). С 1960 вновь в КГУ: доц. каф. общей физики, теор. физики, основатель и зав. каф. физики твёрдого тела (1969—1994), проф. той же кафедры. К.ф.-м.н. (1958, науч. рук. проф. С.А. Альтшулер), д.ф.-м.н. (1970). Основная проблематика научных работ: теория ЭПР и ЯМР, применение ядерного гамма-резонанса к иссл. микроструктуры сложных ферромагнитных соединений, особенностей фазовых превращений в них; физические свойства полупроводников, в т.ч. магнитных. Среди учеников 23 кандидата и 2 доктора наук. С 1982 член комиссии по технологии и термодинамике ферритов АН СССР. В 1983—1991 зам. пред. координационного совета по Всесоюз. программе «Кристалл». С 1992 член совета РАН по ядерно-физ. иссл. конденсированных сред. Предс. подсекции «Мессбауэровская спектроскопия и её применение» РАН. Засл. деятель науки РСФСР (1980).

Ист. и лит.: *Автобиограф. справка; АН Татарстана. Казань, 1994; Татар, энцикл. сл.; Академия наук РТ. Казань, 2002.*

7. БЕРИЯ Лаврентий Павлович (20.03.1899 – 23.12.1953) согласно официальным источникам – крупный советский государственный и политический деятель. После перевода в 1937 году на работу в Москву с Закавказья занимал последовательно высокие посты в государстве и в описываемый период был зам. предс. СМ СССР, курировал работу МВД, КГБ, органов госнадзора, работу ряда отраслей пром-ти. 11 февраля 1943 года было принято решение Госкомитета Обороны (ГКО) о программе работ для создания атомной бомбы под рук. В.М. Молотова, но уже 3 декабря 1944 года

Л.П. Берии было поручено «наблюдение за развитием работ по урану». После испытания первого прототипа атомной бомбы в пустыне Аламогордо (США) в ГКО был создан специальный комитет под предс. Л.П. Берии, в который входили от ученых И.В. Курчатов и П.Л. Капица. Известно, что между П.Л. Капицей и Л.П. Берия не сложились отношения из-за личной неприязни. Менее известно, что тяжелых последствий для П.Л. Капицы это не имело, поскольку со слов Фурсова, декана Физического факультета МГУ, бывшего в то время секр. парторганизации коллектива атомного проекта, И.В. Сталин принял сторону П.Л. Капицы. Ближайшие соратники П.Л. Капицы по атомному проекту в ходе частной беседы во время Завойских чтений в Казани, утверждали, что Л.П. Берия был выдающимся организатором и успех в создании советской бомбы – его заслуга. Какое это имело отношение к Завойскому? Со слов Игоря Силкина, историографа Е.К. Завойского, у Е.К. Завойского действительно были проблемы во взаимоотношениях с ректором ун-та К.П. Ситниковым и с жильем. Но, прежде всего, не было условий для настоящей научной работы. После открытия ЭПР он посчитал, что дальше ЭПР может развиваться и без него. Следуя своему основному принципу, он принял предложение заняться новой проблемой, тем более что ему предлагали идеальные условия для работы. Но никакого давления со стороны Берия, который по всей стране подбирал команду разработчиков бомбы, не было. Предложение исходило от И.В. Курчатова, поскольку было известно, что Е.К. занимается поисками **ядерного** магнитного резонанса. Кстати, предложение работать в атомном проекте получал и С.А. Альтшулер, но предложение о переезде в Москву не принял и, по словам его вдовы Евгении Павловны, этот отказ видимых последствий для Семена Александровича не имел, но можно предположить, что повлиял на его академическую карьеру.

8. **БОГАТСКИЙ** Алексей Всеволодович (25.08.1929 – 19.12.1983, Одесса) — советский химик-орг., акад. АН УССР (с 1976). Выпускник химфака (1951) и до 1983 года сотрудник Одесского госуниверситета им. И.И. Мечникова: проф. (1968), ректор (1970–1975). Рук. лаб. и опытного з-да при Ин-те общей и неорг. химии АН УССР (Одесса, 1975), предс. Южного Научного центра АН УССР, д-р-основатель Физико-химического ин-та АН УССР. Исследования А.В. Богатского посвящены динамической стереохимии, конформационному анализу гетероциклов, химии физиологически активных в-в, химии макроциклов. Разработал методы синтеза и изучил структуру и

комплексообразующие с-ва макроциклических полиэфиров (краун-эфиры) и полициклических аминополиэфиров (криптан-ды). Руководил разработкой первого отечественного транквилизатора – феназепам. Был основателем и первым научн. рук. Проблемной научно-исследовательской лаборатории синтеза лекарственных препаратов университета (1971) по направлению «Целенаправленные фундаментальные исследования синтеза лекарственных препаратов для нужд медицины и синтез практически важных органических соединений». Его работы удостоены Госпремии СССР (1980), а имя присвоено Физико-химическому ин-ту АН УССР (1984). Награждён тремя орденами Трудового Красного Знамени, медалями СССР и ВДНХ СССР. С начала первых работ в области химических приложений ЯМР в СССР Алексей Всеволодович тесно и весьма плодотворно работал с Ю.Ю. Самитовым. Между ними сложились дружеские отношения, которые сохранялись на протяжении всей жизни А.В. Богатского, что в немалой степени способствовало тому, что так же тесно взаимодействовали сотрудники обоих коллективов. Мы достаточно длительное время общались с А.В. Богатским, большей частью дома или на даче у Самитова (у Ю.Ю. Самитова была традиция обсуждать и писать совместные с нами статьи в домашних условиях), поскольку были соавторами по публикациям. Интеллигентность Алексея Всеволодовича, его исключительная эрудиция по широкому кругу вопросов, не только научных, вызывали у нас искреннее восхищение.

9. **БОРИСЕНКО** Николай Иванович (19.12.1951, ст. Холмская, Краснодарский край) – д-р эколого-аналитического центра Южного федерального университета (с 1998). Выпускник физфака РГУ (1974, ныне ЮФУ), асп. (1974–1977), доц. (с 1996 г. по н.в.) каф. химии природных соединений РГУ. К.х.н. (1981), (науч. рук. В.И. Минкин, Л.П. Олехнович). Область научных интересов ДЯМР, масс-спектрометрия, супрамолекулярные комплексы физиологически активных соединений, физико-химия сверхкритических флюидов, субкритическая вода. В описываемый период успешно работал в области ДЯМР, специализируясь в математической обработке температурной эволюции спектров ЯМР, планировал завершить докт. дисс., но передумал, сместив акценты в тематике научных исследований.

Естественно, после моей защиты полагалось организовать банкет, к которому я начал заготавливать напитки заблаговременно, более того, даже оставил в Ростове по дороге с конференции, проходившей

накануне на турбазе на Северном Кавказе, где нам организовали поездку в Тбилиси, все, что там удалось раздобыть. Вообще-то это было десятидневное турне Казань – Москва – Ленинград – Ростов – Северный Кавказ (близ Владикавказа) – Ростов – Казань по представлению диссертации оппонентам и ведущей организации. В остальном Ростов осенью (защита было в октябре) являл собой остров изобилия. Я приехал с женой Татьяной, взяв на всякий случай отпуск на две недели, поскольку формально на защиту полагалось ехать за свой счет. Первым делом надо было заручиться согласием Предс. совета по защите дисс. В.И. Минкина и определиться с составом участников банкета – не всех можно было приглашать. В качестве тайного места проведения банкета Николай Иванович любезно предложил квартиру своей матери, куда и привезли также скрытно всех гостей. Потом их всех развозили по домам, дабы по дороге с ними ничего не случилось. Лишь под утро, где-то в половине пятого, Коля сообщил по телефону, что последнего гостя завез домой. А на следующий день Юрий Ефимович Черныш – легендарная личность, известная всем специалистам ЯМР страны того поколения, с теми же предосторожностями, но для более узкого круга гостей и коллег из лаборатории организовал чудесную прогулку по Дону на катере, которым командовал его друг. Наши дружеские отношения, установившиеся в те годы, сохранились до сих пор, а Ростов стал для меня вторым родным городом.

10. **БОРОДИН** Петр Михайлович (1923, с. Чистые лужи, Гомельской области Белоруссии – 8.12.2001, Санкт-Петербург) – проф. СПбГУ, рук. лаб. ЯМР в слабых магнитных полях отдела квант. магн. явлений. В 1941 г. поступил в Высшее военно-морское училище им. Дзержинского, откуда попал на Карельский фронт. Награжден 4 боевыми орденами и 15 медалями После окончания ВОВ поступил на физфак Ленинградского ун-та и далее в аспирантуру (1952) на каф. радиофизики ЛГУ. К.ф.-м.н. (1955, научн. рук. Ф.И. Скрипов), д.ф.-м.н. (1975). Им (совместно с Ф.И. Скриповым) создан первый в СССР спектрометр ЯМР высокого разрешения на ядрах фтора-19 (1957, опубликовано в 1958 г.). В 1961 г. П.М. Бородин возглавил группу по теме «ЯМР в магнитном поле Земли» и впервые в мире использовал ЯМР в поле Земли для гидродинамических исследований, предложил определять скорость движения жидкости в тороидальном датчике по фазовому сдвигу сигнала свободной прецессии. Заложил основы важного направления в археологической физике – квант. магнитометрии для полевых археологических исследований. Другим

важным направлением была разработка непрерывных методов ЯМР в поле Земли. Предложенные им устройства – ЯМР-фильтры на основе текущего образца и динамической поляризации – позволили получить точность непрерывного измерения магнитного поля 0,02 нТл. Эти приборы были использованы, в частности, для регистрации удаленных высотных ядерных взрывов.

П.М. Бородин вел большую педагогическую работу, выезжал для чтения лекций в университеты ГДР, КНР, Вьетнама и Кубы. Под редакцией П.М. Бородина в 1963 г. вышел перевод одной из первых в мире монографий по ЯМР А. Лёше «Ядерная индукция». Состоял членом Научного совета АН СССР по радиоспектроскопии конденсированных сред, нескольких специализированных советов по защите диссертаций. Со времени совместной работы во Вьетнаме П.М. Бородин и Ю.Ю. Самитова – двух отечественных первопроходцев ЯМР высокого разрешения – связывали особые дружеские отношения, которые распространялись и на ближайших сотрудников их коллективов. Эти отношения поддерживались в течение длительного времени и после преждевременной кончины Ю.Ю. Самитова. П.М. Бородин многократно приезжал в Казань, в том числе с докладами на Самитовских семинарах (конференциях) «Новые достижения спектроскопии ЯМР в структурных исследованиях» (1990, 1995, 2000).

Ист. и лит.: *Петр Михайлович Бородин // Бюллетень «Новости ЯМР в письмах»*. – Казань: Изд-во «Регент». – 2001. – № 3–4. – С. 1179–1182.

11. БЫСТРОВ Владимир Фёдорович (31.12.1935, Ленинград – 1990, Москва) – биофизик, зам. д-ра Ин-та биоорг. химии им. М.М. Шемякина АН СССР, чл.-корр. АН СССР, проф. МФТИ. Выпускник физфака МГУ (1959). К.ф.-м.н. (1964, науч. рук. Л.Л. Декабрун), д.ф.-м.н. (1972), с.н.с. (1964 – 1971), зам. д-ра (1971 – 1990) Ин-та химии природных соединений АН СССР (с 1974 года – Ин-т биоорг. химии им. М.М. Шемякина АН СССР), рук. группы ЯМР спектроскопии. Заведовал каф. физико-химической биологии и биотехнологии (ФХББ) МФТИ (1988 – 1990). Госпремия СССР в области науки и техники — за цикл работ «Нейротоксины как инструменты исследования молекулярных механизмов генерации нервного импульса», опубликованных в 1973—1983 гг. (совместно с В.Т. Ивановым, Е.В. Гришиным, В.И. Цетлиным) (1985). Золотая медаль Я. Гейровского Чехословацкой академии наук — за заслуги в области химических наук (1988). Награжден орденами «Знак Почёта»,

Дружбы народов, Трудового Красного Знамени. Премия РАН имени М.М. Шемякина за цикл работ «Исследование структуры и функции мембранных пептидов и белков методом спектроскопии ЯМР» (совместно с А.С. Арсеньевым) (1992, посмертно). Являлся одним из ведущих отечественных специалистов в области ЯМР высокого разрешения. Его научные интересы на этапе становления в нашей стране ЯМР спектроскопии высокого разрешения тесно переплетались с интересами Ю.Ю. Самитова и его сотрудников (прежде всего, группы Р.М. Аминовой: теоретические расчеты констант спин-спинового взаимодействия и установление корреляций «спектр – структура»). Это предопределило тесное и довольно длительное их сотрудничество. Мои рабочие контакты были обусловлены тем обстоятельством, что при разработке своего спектрометра я использовал принцип регистрации на боковой полосе, который лежал в основе ЯМР спектрометра, созданного им с коллегами несколько ранее.

Ист. и лит.: *Кессених А.В. Владимир Федорович Быстров (31.12.1935 – 13.08.1990) (Опыт неформальной биографии ученого) // в кн.: Научное сообщество физиков СССР. 1950 – 1960-е годы / под ред. В.П. Визгина и А.В. Кессениха – СПб.: Изд-во Русской Христианской гуманитарной академии, 2005. – С. 537–566; Владимир Федорович Быстров (31.12.1935 – 13.08.1990) // Бюллетень «Новости ЯМР в письмах». – Казань: Изд-во «Регент», 2000. – №3–4. – С. 1004–1027.*

12. **ВАЛИЕВ** Камиль Ахметович (15.1.1931, д. Верхний Шандер Тактаньш. р-на ТАССР – 28.07.2010, Москва) – физик-теоретик, проф., член-корр. (1972), акад. АН СССР (1984), АН РТ (1991). Выпускник физмата КГУ (1954, асп. и одновременно асс. каф. общей физики). С 1957 по 1964 гг. в КГПИ: ст. преп., доц., зав. каф. физики. К.ф.-м.н. (1958, науч. рук. проф. С.А. Альтшулер), д.ф.-м.н. (1963, Екатеринбург) С 1964 г. в НИИ молекулярной электроники Министерства электронной пром-ти СССР (Москва): зав. отд-нием, д-р. С 1966 г. проф. В 1977–1983 гг. зав. сект. микроэлектроники Физ. ин-та им. П.Н. Лебедева АН СССР, затем зав. отд. микроэлектроники, зам. д-ра по науч. работе Ин-та общей физики АН СССР. С 1989 г. д-р Физико-технол. ин-та РАН. Одновременно зав. каф. МФТИ, зав. каф. квант. информатики МГУ. Создал теорию вращательной диффузии несферических молекул в жидкостях и влияния вращения, поступательного и внутримолекулярного движения на магнитно-резонансные и оптические спектральные линии. Один из основателей

отеч. микроэлектроники. Зам. акад.-секр. отд-я информатики, выч. техники и автоматизации РАН. Член През. АН РТ (1991), член АН Третьего мира (1987), Азиатско-Тихоокеанской академии материалов. Гл. ред. ж-ла «Микроэлектроника». Награждён орденами Трудового Красного Знамени (1971, 1981), Октябрьской Революции (1988), «За заслуги перед Отечеством» 4-й степени, медалями. Лауреат Ленинской премии в обл. науки (1974), Гос. премии Азерб. ССР (1976), Междунар. премии им. Е.К. Завойского (1997). Как наиболее известный ученый и общественный деятель из числа выпускников ун-та он был неформальным предс. попечительского совета ун-та и принимал активное участие в его жизни до 2001 г. В течение многих лет мы поддерживали доверительные отношения, и я не раз обращался к нему по научн. оргвопросам.

Ист. и лит: *Автобиогр. справка; Ежегодник БСЭ. – 1973. – Вып. 17; Члену-корр. АН СССР К.А. Валиеву – 50 лет // Вести. АН СССР. – 1981. – № 6; Академику К.А. Валиеву — 60 лет // Там же. – 1991. – № 5; Науч. элита: Кто есть кто в РАН. – М., 1993; Академия наук РТ. – Казань, 2002; Татар. энцикл. – Казань, 2002. – Т. 1.*

13. **ВЕРЕЩАГИН** Александр Николаевич (10.11.1938, Казань – 0.4.02.1989, Казань) – крупный специалист в области физ. орг. химии. Выпускник химфака КГУ (1960), к.х.н. (1964, н. рук. акад. Б.А. Арбузов), д.х.н. (1971, Ростов-на-Дону). Некоторое время работал в Проблемной лаб. изучения строения органических соединений хим. ф-та КГУ и с 1965 года до скоростной смерти работал в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КФАН СССР (ныне КазНЦ РАН), зав. лаб. химии природных соединений (1982), зам. д-ра по науке (1987), д-р (1989). Основная область научной деятельности – конформационный анализ. Впервые в СССР внедрил в практику структурных исследований электрооптические методы (эффекты Керра, Коттона-Муттона, Рэлееское рассеяние) и, разумеется, активно использовал спектроскопию ЯМР высокого разрешения. В немалой степени благодаря работам А.Н. Верещагина и его многочисленных учеников (более 20 кандидатов и 4 доктора наук) Казань стала признанным мировым центром физ. методов иссл. строения молекул. С А.Н. Верещагиным сложились весьма доверительные отношения со времени моих первых шагов в науке – мы работали в одной лаб. на химфаке, только в разных группах, и сотрудничество продолжалось до его скоростной смерти. Он никогда не желал быть администратором от науки, и, как часто случается, стал им на свою беду в очень тяжелое для науки время перестройки. Я был студентом

физфака, и хотя, обучаясь по индивидуальному плану, прослушал ряд курсов по химии и прочитал много монографий по структурной, физической, теоретической химии и т.д., отсутствие базового химического образования создавало немало проблем, в частности, в работе с научной литературой по реферативному журналу «Химия». Я постоянно консультировался с Александром Николаевичем во всем, что касалось химии, и именно он, по сути, открыл мне дорогу в стереохимию и в последующем способствовал становлению моего химического образования. Он обладал поистине энциклопедическими знаниями в области химии. На мой взгляд, такими знаниями кроме Б.А. Арбузова, обладал еще Е.Г. Катаев, некоторое время заведовавший каф. орг. химии в ун-те. Но с такими вопросами к ним подходить было не совсем прилично. О месте науки в жизни ученого он, как-то по случаю, бросил фразу: «Вот я не знаю, что бы я делал с женщиной, доведись мне иметь с ней дело 14 и более часов в сутки, а с химией проблем никаких нет». Ему, человеку оригинальному и с большим чувством юмора и самоиронии, принадлежит немало образных выражений, коих в доброй компании можно было бы и процитировать.

14. ГАФУРОВ Ильшат Рафкатович (1.08.1961, п.г.т. Бавлы, ныне город респ. знач.) – проф., ректор Казанского (Приволжского) федерального ун-та (2010), пред. Совета ректоров вузов РТ (2010). Выпускник физфака КГУ (1983) и Казанского финансово-экономического ин-та (1997). С 1983 г. асс. каф. общей физики Елабужского государственного пединститута (с 2003 педуниверситет, ныне филиал КФУ), асп. каф. молекулярной физики КГУ (с 1985). К. ф.-м. н. (1989, научн. рук.: А.И. Маклаков, В.Д. Скирда), д. э. н. (2005). В 1992 г. возглавил Камский филиал акционерной компании «Зилант», в 1994 – 1995 гг. гендиректор рег. межхозяйственной асс. «Зилант». Депутат Госсовета РТ первого и второго созывов (1994 – 2004) и с 2012 г. В апреле 1998 г. стал Главой администрации г. Елабуги и Елабужского р-на (с 2006 – муниципальное образование «Елабужский муниципальный район»). Получили известность и признание его научн. иссл. по проблеме стратегии соц. экон. развития пром. сектора-территории. Они нашли применение в управл. практике, создании особой экон. зоны «Алабуга» – первой и крупнейшей в стране ОЭЗ промышленно-производственного типа. В этот период Елабуга превратилась в динамично развивающийся пром. центр, модернизирован краеведческий комплекс города, открыт уникальный мемориал Марины Цветаевой. Награжден медалями «В

память 1000-летия Казани», «За доблестный труд». Почётный работник ЖКХ России, засл. экономист РТ, лауреат IV Всероссийского конкурса «Лучший муниципальный служащий» (2004), лауреат премии Правительства РФ 2009 г. в области культуры. Под руководством И.Р. Гафурова успешно реализуется Программа развития КФУ, одобренная Правительством РФ 13.09.2010 г. Имущ. комплекс КФУ увеличился с 312 объектов (224 тыс. кв. м.) до 644 общей площадью 776 тыс. кв. м. (ок. 400 га). Создана новая науч.-образ. структура (18 ин-в и три ф-та), достигнуты успехи в сплочении большого колл-ва (ок. 50 тыс. ст. и асп., более 3000 преп. и н.с.), модернизированы и введены в строй свыше ста пятидесяти лаб. с новейшей приборной базой. Реконструированы и отремонтированы порядка 20 тыс. кв. м. площадей учебн. и научн. предназначения, модернизированы и введены в строй шесть лабораторных корпусов. Освоены переданные ун-ту жилые помещения Деревни Универсиады (порядка 188 тыс. кв. м, ок. 7,5 тыс. мест), что позволило полностью решить вопрос с проживанием иногородних обучающихся.

За непродолжительный срок КФУ добился серьёзных результатов в решении задачи соединения образования, науки и производства, встал на путь кооперации с такими крупными фирмами, как ТНГ-Групп, Нижнекамскнефтехим, Тасма, защитил своё предложение о государственной финансовой поддержке 35 малых иннов. предприятий, свыше 20 из которых уже действуют. Для подготовки конкурентоспособных специалистов, продвижения университетских идей и людей в сферу реальной эк-ки и соц. деятельности созданы принципиально новые научно-учебные подразделения: Ин-т фонд. медицины и биол., Ин-т упр. и территориального развития, Ин-т геол. и нефтегаз. технологий, Высшая школа информ. технологий и информ. систем, Высшая банк. школа, Ин-т сравнительных иссл. модернизации общества, Ин-т физ. культуры, спорта и восст. медицины. Реализуются более 30 новых соглашений о сотрудничестве с вед. научн.-образ. центрами зарубежья.

Сегодня активная НИР И.Р. Гафурова с использованием персп. методологии экономфизики посвящена, прежде всего, изучению вопросов повышения конкурентоспособности территорий и их отраслей – включая вузовские научно-производ. комплексы – в условиях иннов. перестройки экономики.

15. **ГВОЗДОВЕР** Самсон Давидович (23.01.1907 – 29.10.1967, Москва). Один из пионеров ЯМР в нашей стране. Выпускник физмата

МГУ (1927). Его руководителем был известный ученый в области электроники проф. Н.А. Капцов. С 1928 г. по 1931 г. С.Д. Гвоздовер обучался в аспирантуре физмата МГУ, после окончания был оставлен там же. К.ф.-м.н. (1935, степень присвоена без защиты дисс.), д.ф.-м.н. (1939). Создал и возглавил первое в стране отделение радиофизики и электроники при физфаке МГУ (1946), заведовал созданной им каф. физики СВЧ (с 1947 г). В 1958 году по инициативе С.Д. Гвоздовера в МГУ была организована Проблемная лаб. квант. радиофизики, которую он возглавлял почти до конца жизни (1967) и в которой были запущены первые в стране рубиновый и гелий-неоновый лазеры. Основные работы выполнены в области электроники, электроники СВЧ, ЯМР, параметрических и нелинейных явлений в волновых электронных и твердотельных системах.

16. ЗАВОЙСКИЙ Евгений Константинович (15(28).09.1907, Могилёв-Подольский — 09.10.1976, Москва) — выдающийся физик-эксп. Выпускник физмата КГУ (1931), к.ф.-м.н. (1933, науч. рук. Г.А. Остроумов), зав. каф. эксп. физики КГУ (1933—1947), одновременно зав. отд. физики КФТИ КФ АН СССР (1946-1947). Д.ф.-м.н. (1945, Москва, Физ. ин-т АН СССР). В 1947—1951 гг. принимал участие в работах по созданию атомной бомбы в КБ-11 (Арзамас-16), в 1951—1976 гг. работал у И.В. Курчатова в Лаб. № 2 (в Московской Лаборатории измерительных приборов АН СССР (ЛИПАН)). Известен как первооткрыватель нового фундамент. «Явления электронного парамагнитного резонанса», внесенного в Госреестр научных открытий СССР 23 июня 1970 года как научное открытие № 85 с приоритетом от 12 июля 1944 года. Эта дата и считается официальной датой открытия ЭПР — одного из важнейших событий в физике XX столетия. Считается, что Е.К. Завойский наблюдал сигналы ЯМР в июне 1941 года, но протонный резонанс наблюдался спорадически, и результаты были плохо воспроизводимы. Начавшаяся вскоре война помешала продолжить иссл. в этом направлении. Вслед за ЭПР рядом групп исследователей были открыты и другие методы магнитного резонанса: ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ферромагнитный резонанс, антиферромагнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс, магнитный акустический резонанс, многие виды двойных резонансов. Дело, начатое Е.К. Завойским, продолжили его соратники, чл.-корр. АН СССР С.А. Альтшулер (КГУ/КФУ) и Б.М. Козырев (КФТИ КФ АН СССР, ныне КазНЦ РАН). Открытие ЭПР привело к выдающимся успехам в физике магнитных явлений, физике твердого тела, физике жидкостей, неорганической химии,

минералогии, биологии, медицине и других науках. Значимость открытия подчеркнул лауреат Нобелевской премии по физике академик В.Л. Гинзбург: «Я подробно изучал эту проблему и должен сказать, что заведомо мы потеряли лишь одну Нобелевскую премию, которую должен был получить Евгений Завойский за открытие электропарамагнитного (электронного парамагнитного) резонанса» («Известия» за 29.04.2009). Жизни и творчеству Е.К. Завойского посвящен ряд изданий. Они приведены в статье, посвященной его 100-летию (Гл. 3.). Со слов Ренада Сагдеева (о чем ему поведал старший брат Роальд) в последние годы жизни Е.К. Завойский прекратил все отношения с институтами власти страны.

17. **ЗАРИПОВ** Максут Мухаметзянович (08.09.1929, Подольск Моск. обл.) – физик-теор., член-корр. АН РТ (1992), засл. проф. КГУ (2004), засл. деятель науки ТАССР (1979), выпускник физмата КГУ (1952), к.ф.-м.н. (1955, научн. рук. С.А. Альтшулер), д.ф.-м.н. (1966), проф. (1967), зав. каф. квант. электроники и радиоспектроскопии (1963 – 1971), декан физфака КГУ (1968 – 1971), д-р КФТИ КФАН СССР и зав. лаб. физики твердого тела, гл. н. с. (с 1993), член Президиума КФАН СССР (1972–1982), проф. каф. квант. электроники и радиоспектроскопии (до 2011). Разработал ряд методов расчета и расшифровки спектров ЭПР, показал возможность иссл. ванфлековских парамагнетиков. В результате М.М. Зариповым был предложен ряд кристаллов для применения в качестве активных сред в квант. парамагнитных усилителях, эксп. методов магнитного резонанса для иссл. в геохимии и кристаллохимии. Установил на микроскопическом уровне механизмы связи ион-лиганд в парамагнитных комплексах. Совместно с сотрудниками своей лаб. открыл эффект рекристаллизации поверхностного слоя имплантированного полупроводника под действием мощного лазерного импульса, что явилось основой для создания новой технологии изготовления полупроводниковых приборов и получило широкое признание в стране и за рубежом (лауреат Госпремии СССР в области науки и техники за 1988 г.). Лауреат Госпремии РТ за достижения в области науки и техники за 2006 г. Награжден орденом Трудового Красного Знамени.

18. **ИЛЬЯСОВ** Ахат Вахитович (2.07.1936, Казань) – физик-эксп., проф., засл. деятель науки ТАССР (1986), РФ (1995), член-корр. (1992), акад. (2007) АН РТ. Выпускник физмата КГУ (1959), асп. КФТИ КФАН СССР (КазНЦ РАН). С 1962 г. в Ин-те орг. химии АН

СССР (с 1965 ИОФХ им. А.Е. Арбузова): м.н.с., с.н.с. (1965), зав. лаб. радиоспектроскопии (с 1974 по 2002), по совместительству проф. каф. физики КХТИ (1980–1990), к.ф.-м.н. (1963, науч. рук. проф. И.С. Гарифьянов), д.ф.-м.н. (1974, Казань). Основные направления научной деятельности: изучение строения, свойств и превращений молекул методами магнитной радиоспектроскопии, главным образом ЭПР. С 1990 г. науч. консультант отд. ЯМР-томографии Республиканского медико-диагностического центра Министерства здравоохранения РТ, инициатор внедрения ЯМР-томографических иссл. в медицинскую практику в Казани. Лауреат Госпремии РТ в области науки и техники (1994). Член Международного общества «Магнитный резонанс в медицине», Межд. об-ва ЭПР, Европейского об-ва по иссл. фосфорорганических соединений.

19. **ИСХАКОВ** Камиль Шамильевич (8.02.1949, Казань). Выпускник физфака КГУ (1973). Будучи студентом был избран депутатом ВС ТАССР, первый секр. Советского райкома ВЛКСМ г. Казани (1973–1980); зам. д-ра, д-р Казанского научно-учебного центра НПО «Алгоритм», гендиректор Казанского НПО выч. техники и информатики (1980–1988); первый секр. Советского райкома КПСС г. Казани (1988–1989); предс. исполкома Казанского горсовета (1989–1991); гл. адм. г. Казани (1991–2005), одновременно – предс. Казанского объединенного Совета народных депутатов (1993–2005); депутат Госсовета РТ второго созыва (2000–2004); гл. представительного органа муниципального образования г. Казань (2005); полномочный представитель Президента в Дальневост. фед. округе (2005–2007); зам. министра регионального развития Российской Федерации (с 2007), действ. госсоветник РФ 1 класса (2006), член Совбеза РФ; член Совета при Президенте РФ по реализации приоритетных национальных проектов и демографической политике, член многочисленных общественных организаций. «Почетный работник жилищно-коммунального хозяйства России» (1998); лауреат премии СМ СССР; награжден орденом Почета, орденами «За заслуги перед Отечеством» IV и III степеней, медалями «За доблестный труд», «В ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина», Почетной грамотой РТ; удостоен приза «Золотой Меркурий» за победу в конкурсе «Российский мэр-95», приза российского конкурса на звание «Самый благоустроенный город России» за 1997 год. Работая на посту мэра г. Казани, уделял много внимания развитию ун-та, в особенности в период подготовки к празднованию его 200-летия. Исключительно тесные контакты были

установлены с физфаком с середины 1990-х. Он был неофициальным предс. попечительского совета – клуба выпускников и выполнял особую миссию – сплачивал всех успешных выпускников факультета. Вначале это была поддержка факультета и проводимых им мероприятий, неизменным участником которых он был, и ряда инициатив (стипендии главы администрации для студентов физ.-мат. профиля, молодежная премия им. Е.К. Завойского и др.). Но вскоре это переросло во взаимовыгодное сотрудничество физфака и адм. города в области образования. Благоустройство площади перед физфаком (Институтом физики) с памятником Е.К. Завойскому в немалой степени его заслуга. В настоящее время отошел от государственной и политической деятельности и является вице-президентом футбольного клуба «Рубин», в создании которого принимал самое активное участие будучи мэром г. Казани.

20. **КЕССЕНИХ** Александр Владимирович (13.02.1932, г. Томск). Н.с. сектора истории физики и механики, д.ф.-м.н., проф. Выпускник физфака МГУ (1954). К.ф.-м.н. (1964, без науч. рук., Казань), д.ф.-м.н. (1974, Казань, утверждена в 1977). Опыт работы: физфак МГУ (ст. лаб. 1955 – 1957; асп. 1957 – 1960); НИФХИ им. Карпова (м.н.с. 1960 – 1965); Ин-т орг. химии АН СССР (с.н.с., рук. группы ЯМР 1965 – 1972); зав. сект. спектральных иссл. Ин-та химреактивов и особо чистых химических веществ (1972 – 1995); зав. отделением ЯМР Центра физ.-хим. иссл. РАН (1995 – 1997); Ин-т истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН (с.н.с. 1997 и в.н.с. с 2005). Известен работами по иссл. структуры орг., элементоорг. и металлокомплексных соединений методами ЯМР высокого разрешения, иссл. релаксационных процессов в полимерах и растворах, химически индуцированной поляризации ядер. В последние годы занимается изучением истории магнитного резонанса в целом и ЯМР высокого разрешения в СССР в 1940 – 1970-х, в частности. Среди коллег также известен как автор и исполнитель стихотворных, сатирических и юмористических текстов на профессиональном уровне, популяризатор науки в журнальных статьях и брошюрах. Член редколлегии ж. «Химическая физика» (1985 – 2002). Член орг. и прогр. комитетов конференций и школ по магнитному резонансу (1964 – 1995). Благодаря широкой эрудиции и доброжелательности неизменный и желанный оппонент практически всех дисс., выполненных в области ЯМР в СССР (России), особенно в Казани, с которой его связывают особые отношения.

21. **КЛИМОВИЦКИЙ** Евгений Наумович (10.1.1947, Казань – 25.08.2010, Казань) – химик, проф., выпускник химфака КГУ(1970). По окончании работал в НИХИ им. А.М. Бутлерова КГУ: ст. лаб., м.н.с., с.н.с., с 1992 зав. отд. стереохимии и катализа. К.х.н. (1976, науч. рук. акад. Б.А. Арбузов, к.х.н. Л.К. Юлдашева), д.х.н. (1988). Область научных интересов: стереохимия гетероциклических соединений. В качестве физметода исследования использовал, в основном, электро-оптические методы, но достаточно свободно ориентировался в хим. приложениях спектроскопии ЯМР. Все эти годы наши научные группы тесно сотрудничали, и большая часть диссертационных работ членов нашей группы в области динамического ЯМР включала исследования соединений, синтезированных им самим и его сотрудниками. Евгений Наумович очень трудно переживал развал научн. иссл. в годы перестройки, что, вероятно, и послужило причиной его преждевременной кончины.

22. **КОГОГИН** Сергей Анатольевич (16.11.1957, с. Большие Ключи Зеленодольского р-на ТАССР). Генеральный д-р ОАО «КамАЗ». В 1977 г. окончил Казанский авиационный техникум, в 1982 г. – физфак КГУ по специальности «радиофизик», к.э.н. (2001, науч. рук. проф. Д.Т. Новиков, АНХ при Правительстве РФ, Москва). После окончания ун-та в г. Зеленодольске: инж.-настройщик предприятия «Эра»; с 1985 на Зеленодольском машиностроительном з-де: ст. инж. испытательного цеха, нач. бюро, зам. гл. механика, предс. профкома, д-р (1990–1994). В 1994–1999 гг. гл. адм. Зеленодольского р-на и г. Зеленодольска. В 1999–2002 гг. зам. премьер-министра РТ — Министр экономики и пром-и РТ. С 2002 г. гендиректор ОАО «КамАЗ» (г. Наб. Челны). Депутат Госсовета РТ (1995). Награждён орденом Святого Даниила 2-й степени (2000). Засл. машиностроитель РТ (2001), Почётный гражданин г. Наб. Челны (2002).

Начало тесному взаимодействию С.А. Когогина с физфаком и ун-том положили совместные усилия по созданию филиала Казанского ун-та в г. Зеленодольске в середине 1990-х в период пребывания его на посту гл. города и района. В дальнейшем, уже в должн. вице-премьера правительства РТ, будучи предс. респуб. «Фонда НИОКР», он оказывал активную поддержку ряду межд. науч. проектов ун-та. В настоящее время устанавливаются партнерские отношения между ун-том и ОАО «КамАЗ».

Ист. и лит.: *Автобиогр. справка; Россия-2000; Кто есть кто в РТ. – Казань, 2000. – Вып. 3.*

23. **КОНОВАЛОВ** Александр Иванович (30.1.1934, Казань) – химик, проф., акад. РАН (1992), АН РТ (1991), ректор КГУ (1979 – 1990). Выпускник химфака КГУ (1957). С того же года в КГУ: сотр. Проблемной лаб. изучения структуры орг. соединений (ПЛИСОС), одновременно асп. (1959 – 1963), асс. (1964), доц. (1966), проф. (1975), зав. каф. орг. химии (1974 – 1999), декан химфака (1968 – 1972). Одновременно с работой в ун-те д-р ИОФХа им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (1990 – 2001). К.х.н. (1963, науч. рук. акад. Б.А. Арбузов), д.х.н. (1974). Основная тематика работ: реакционная способность и механизмы органических и элементоорганических соединений, термодинамика сольватации и межмолекулярных взаимодействий, супрамолекулярная химия. Подготовил 52 канд. н.; науч. конс. 4 докторских дисс. Лауреат Госпремии СССР в области науки и техники за цикл работ «Разработка теоретических основ химии неводных растворов и их практическое использование» (1987). Удостоен золотой медали им. Д.И. Менделеева (2003). Член президиума РАН, предс. Президиума КНЦ РАН (с 1996), вице-президент АН РТ, РХО им. Д.И. Менделеева. Пред. науч. совета РАН по орг. и неорг. химии, комиссии по присуждению премии им. А.М. Бутлерова. Член редколлегий журналов «Успехи химии», «Изв. РАН. Сер. химическая», «Журн. общей химии», «Журн. орган. химии», «Phosphorus, Sulfur and Silicon». Член межд. совета по гетероатомной химии. Депутат ВС ТАССР (1980 – 1990), нардеп ВС СССР (РФ) (1989 – 1993). Награждён орденами Трудового Красного Знамени (1979), Дружбы народов (1984), «За заслуги перед Отечеством» 4-й степени (1995).

Ист. и лит.: *Автобиограф. справка; Татар, энцикл. сл.; Академия наук РТ. – Казань, 2002.; Казанский университет 1804 – 2004. Библиографический словарь. – Изд-во Казанского ун-та, 2004. – Т. 3. – 768 с.*

24. **КОНОПЛЁВ** Юрий Геннадьевич (6.12.1939, Казань) – специалист в области механики, проф., акад. РАЕН, АН РТ (1991), ректор КГУ (1990 – 2001) Выпускник мехмата КГУ (1962). С янв. 1962 г. в лаб. механики оболочек НИИММ КГУ: инж., ст. инж., с.н.с., зав. лаб., проф., зав. каф. теор. механики (с 1988) КГУ. В 1986—1990 проректор по междунар. связям. К.ф.-м.н. (1969, науч. рук. проф. А.В. Саченков), д.ф.-м.н. (1982). Осн. напр. науч. иссл.: механика деформируемого твёрдого тела. Один из создателей теор.-эксп. метода иссл. напряжённо-деформированного состояния, колебаний и устойчивости оболочек и пластин при статических и динамических воздействиях.

Науч. рук. иссл. по проблеме «Матем. модели и методы решения нелинейных задач статики и динамики деформируемых тел» (с 1988). Действ. член Междун. АН высшей школы. Пред. совета по защите докт. дисс. по механике при КГУ (с 1989). Член президиума Междунар. АН высшей школы, науч.-метод. совета по теорет. механике Минобра РФ, комиссии по присуждению Госпремий в области науки и техники РФ и РТ. Входит в состав редколлегии ж. «Известия вузов. Математика». Засл. деятель науки РТ (1998), РФ (2000), награжден медалью им. Ю.А. Гагарина РАЕН за участие в создании ракетной техники, медалью им. Юстуса Либиха — высшей наградой Гиссенского ун-та (ФРГ) за заслуги в науч.-просветительской и обществ. деятельности, медалью «За заслуги в области образования» (Минобра РТ). Сохранение академических свобод, устойчивости и работоспособности коллектива ун-та в трудные 1990-е – его личная заслуга. В этот же период физфаку им была предоставлена беспрецедентная для вузов России автономия во всех видах деятельности, что позволило относительно быстро выйти из кризиса перестроечных лет. Дружеские отношения, сложившиеся в студенческие годы, сохраняются и поныне.

Ист. и лит.: *Автобиограф. справка; Туманов Д. Не ради званий и должностей // Татарстан. – 1996. – № 1; Татар. энцикл. сл.; Академия наук РТ. – Казань, 2002.*

25. **КОЧЕЛАЕВ** Борис Иванович (19.04.1934, г. Долгопрудный Московской области) – физик-теор., засл. проф. КГУ (2004), засл. деятель науки ТАССР (1984) и РФ (2000). Выпускник физмата КГУ (1957); асп. (до 1960), асс., доц. (1962), проф. (1968), зав. каф. (1973—2000), проф. каф. теор. физики ун-та. К.ф.-м.н. (1960, Харьков, науч. рук. проф. С.А. Альтшулер), д.ф.-м.н. (1967). Руководитель основного научного направления ун-та «Резонансные свойства конденсированных сред» и Ведущей научной школы РФ «Резонансные свойства конденсированных сред». Основная проблематика опубликованных работ: теория магнитных и кинетических явлений в парамагнитных кристаллах, их отклик на внешние электромагнитные, гиперзвуковые и световые поля. Член руководящего комитета Междунар. науч. об-ва Ампер (с 1984). Неоднократно принимал участие с докладами и лекциями на междунар. конгрессах, школах, конференциях, специализированных симпозиумах. Лауреат Госпремии РТ по науке и технике за 2007 г. Награждён орденом Трудового Красного Знамени и медалями.

26. **ЛИППМАА** Эндель Теодорович (15.09.1930, г. Тарту) — физико-химик, акад. АН Эстонской ССР (1972). Окончил Таллиннский политехнический ин-т (1953). Работал там же. К.т.н. (1956), д.ф.-м.н. (1969, Москва). С 1961 г. в Ин-те кибернетики АН Эстонской ССР зав. сект. физики, на основе которого был организован Ин-т хим. и биофизики АН ЭССР (1980), возглавляемый Э.Т. Липпмаа. Акад.-секр. отд-я физ.-мат. и техн. наук (1977–1982), в последующем вице-президент АН Эстонской ССР. Основные научн. иссл. относятся к химфизике. Изучал ядерный магнитный двойной резонанс на ядрах, образующих скелет орг. соед. (^{13}C , ^{15}N , O , ^{29}Si), и ядерную релаксацию в жидкостях, тв. телах и белках, где обнаружил коллективные колебания в β -структурах (1982), а также ЯМР высокого разрешения в тв. телах, в частности, в полимерах (^{13}C ; 1976), цеолитах (^{29}Si , Al ; 1981) и катализаторах (1982). Ряд работ посвящен ионциклотронному резонансу сверхвысокого разрешения (1984), определению массы нейтрино (1985), автоматизации научн. эксп., газовой хроматографии, биофизике ферментов и защите окружающей среды. Являлся одним из лидеров в области ЯМР в СССР, был членом Совета по радиоспектроскопии АН СССР и одним из представителей отечественного ЯМР за рубежом. Нардеп ВС СССР в 1989–1991 гг. После развала СССР все научн. контакты с российскими (советскими) учеными были прерваны – свою неприязнь к СССР он особо и не скрывал (отец Э.Т. Липпмаа, видный ученый биолог Теодор Липпмаа погиб вместе с другими членами своей семьи при бомбежке Тарту советской авиацией в 1944 г.). Между нашими коллективами были установлены достаточно тесные творческие контакты и практически все квалиф. работы его сотрудников периода 1960–1970 гг. (включая и его докт. дисс.) прошли экспертизу в лаб. ЯМР Ю.Ю. Самитова. При создании летописи ЯМР в СССР (история развития практически всех остальных групп ЯМР – родоначальников этого направления в СССР отражена в нашем бюллетене «Новости ЯМР в письмах») я дважды обращался к Э.Т. Липпмаа с просьбой описать начальный период развития ЯМР в Эстонии, но он не отозвался.

Доп. информация: *Кессених А.В. Наш «Lühike jalg»* в Европу (Воспоминания об эстонском физике и химике Энделе Липпмаа) // Научное сообщество физиков СССР. 1950–1960-е и другие гг. Выпуск 2. – СПб.: Изд-во РХГА, 2007. – С. 574–587.*

* «Короткий путь» (эст.).

27. **ЛУНДИН** Арнольд Геннадьевич (1926 г.р.) – проф., один из первопроходцев ЯМР в СССР. Выпускник Московского

энергетического ин-та (1948). Специалист в области ЯМР в конденсированных средах. Окончил также Томский университет им. В.В. Куйбышева, работал в Ин-те физики им. акад. Л.В. Киренского СО АН СССР с 1963 по 1980 г., д.ф.-м.н. (1967), проф. (1969), зам. д-ра Ин-та (1963 – 1979), где в 1967 г. им был создан отдел радиоспектроскопии. Под руководством А.Г. Лундина сконструирован первый в стране спектрометр ЯМР широких линий (1952, опубликовано в 1959).

28. **МАКЛАКОВ** Александр Иванович (08.09.1929, г. Чистополь ТАССР) – физик-эксп., проф., засл. проф. КГУ. Выпускник физмата КГУ (1952). С того же года на кафедре молек. и тепл. явлений КГУ: асп. (до 1955), асс., доц. (1960), проф. (1972); зав. каф. (1967 – 1994), декан физфака (1985 – 1988), проф. каф. (до 2011 г.). К.ф.-м.н. (1955, науч. рук. проф. А.Г. Шафигуллин), д.ф.-м.н. (1971). Основатель иссл. в ун-те по направлению «ЯМР в полимерах и пористых средах, изучение молекулярной подвижности». Член орг. комитетов ряда всесоюз. конф. по пластификации полимеров, растворам полимеров, релаксационным явлениям в полимерах (1970 – 1990). Лауреат Госпремии РТ в области науки и техники за 2008 г.

29. **МИНКИН** Владимир Исаакович (4.03.1935, Ростов-на-Дону) – химик, акад. РАН, д-р НИИ физ. орг. химии ЮФУ, зав. каф. природных соединений химфака ЮФУ. Окончил химфак Ростовского ун-та (1957), проф. каф. природных соединений (1967), д-р НИИ физ. орг. химии (НИИФОХ) РГУ (1981) и одновременно зам. предс. Южного научного центра РАН (с 2003), зав. каф. природных и высокомолекулярных соединений ЮФУ (с 2004). Член-корр. АН СССР (1990), акад. РАН (1994). Член Королевского хим. об-ва Великобритании (1994). Основные работы посвящены физ. орг. химии и квант. химии, изучению строения и молекулярной динамики органических и металлоорганических соединений. В 1974 г. открыл (совместно с Л.П. Олехновичем и Ю.А. Ждановым) явление ацилотропии – быстрой обратимой миграции ацильных групп между нуклеофильными центрами в органических молекулах. Развил новое научное направление – химию структурно нежёстких молекул в основном и возбуждённых состояниях, разработал теорию орбитальной стабилизации «неклассических» структур органических соединений, исследовал таутомерию и фотохромизм органических соединений, стереодинамику координационных соединений, неклассические органические и элементоорганические структуры,

бистабильные молекулярные системы с управляемыми светом обратимыми перегруппировками. Один из наиболее цитируемых российских учёных. Лауреат Госпремии СССР (1989), премий РАН им. А.М. Бутлерова (2000), им. Л.А. Чугаева (2003) и им. А.Н. Несмеянова (2009). Высокая эрудиция, личное обаяние, доброжелательность, высокий профессионализм по широкому кругу физико-химических проблем привели к тому, что НИИ ФОХ в начале 1980 гг. стал Меккой для всех нас – специалистов в области приложения ЯМР в химии, и дружеские отношения с ним и его сотрудниками, сложившиеся в эти годы, сохраняются и поныне.

30. **Ле МИОТЕ** Алан Рэймонд Пол (фр. Alain Raymond Paul Le Méhauté, 22.11.1947, Оран, Алжир) – инж.-химик, математик, изобретатель, основатель и гендиректор (1996 – 2010) Ин-та проблем механики и современного материаловедения в г. Ле Ман, Франция (Institut Supérieur des matériaux et mécaniques avancés (ISMANS)). Образование по хим. инженерии получил в ун-те Лиона (1972), степень докт. философии (Doctorat d'Etat) присуждена по химии твердого тела в ун-те Нанта (1979). Карьеру инж. и ученого начал в компании Alcatel Alsthom Company, где в 1973–1995 гг. работал как гл. инж. и в.н.с. Д-р-исследователь по хим. инженерии в Национальном центре научных исследований CNRS (1986 – 1991) и проф. прикладной математики в химии в ун-те Южного Парижа (University of Paris South, Orsay). Один из изобретателей литий-ионовых батарей и системы быстрого прототипирования (Rapid Prototyping). Предложил и разработал систему пассивного демпфирования деформаций (Smart PAssive Damping Device SPADD®), нашедшую широкое применение в гражданской инженерии (в скоростных поездах TGV), авиации и космической технологии ARTEC Aerospace (Toulouse, France), ARTEC Technologies (Montréal, Canada). В начале 90-х начал работать над созданием системы обучения инженеров «нового типа». Широко известен своими работами по фрактальной геометрии, приложениям дробных дифф. ур-ний в физике и химии, не экстенсивной термодинамике, инновационными идеями в области инженерного образования, является автором нескольких монографий в этих областях. Неоднократно бывал в Казани с официальными и неофициальными визитами (и нас принимал во Франции), почетный доктор КГУ (2008). Научные связи были установлены в 1996 г. по инициативе проф. Р.Р. Нигматуллина. С 2004 г. Алан Ле Миотэ активно сотрудничает с нами по междунар. образ. программам, в частности по магистерской

программе «Физика сложных систем» (координатор – проф. Д.А. Таюрский, зам. д-ра Ин-та физики КФУ, 2008).

31. **МЮЛЛЕР** Александр (нем. Karl Alexander Müller; род. 20 апреля 1927, Базель, Швейцария) – швейцарский физик, лауреат Нобелевской премии по физике (1987) совместно с Джорджем Беднорцем, «за важный прорыв в физике, выразившийся в открытии сверхпроводимости в керамических материалах». Окончил федеральный технический ин-т Цюриха (ETH, 1952). Учителями Мюллера были Вольфганг Паули (лауреат Нобелевской премии за 1945 г.) и Пауль Шерер (его именем назван Цюрихский исследовательский ин-т с большим ускорителем). В 1958 году К.А. Мюллер защитил докт. дисс. «Парамагнитный резонанс ионов Fe^{3+} в монокристаллах $SrTiO_3$ ». В последующем перовскиты продолжали оставаться в центре эксп. иссл. К.А. Мюллера (как в ETH, так и в IBM), (см. «Properties of Perovskites and Other Oxides, Editors К.А. Alex Muller, Tom W. Kool, World Scientific, New Jersey-London-Beijing-Shanghai-Hong Kong-Taipei-Chennai, 2010. – P. 562»). С 1963 г. К.А. Мюллер сотр. лаб. физ. отд. фирмы IBM в Цюрихе, впоследствии ее руководитель (до 1985), почетный член фирмы (1982). Изучение методом ЭПР статического и динамического эффекта Яна-Теллера, структурных и ферроэлектрических фазовых переходов в перовскитах привели К.А. Мюллера к идее поиска высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в оксидах меди, имеющих структуру перовскита. Эта идея привела его к открытию ВТСП вместе с Джорджем Беднорцем в керамике La_2CuO_4 с примесью бария (Д. Беднорц присоединился к лаборатории для выполнения дипломной работы по $SrTiO_3$!).

Рабочие научные контакты К.А. Мюллера с физиками Казанского ун-та начались в 1986 г., когда К.А. Мюллер приехал в Казань по приглашению Б.И. Кочелаева с докладом об исследовании эффекта Яна – Теллера методом ЭПР (статья об открытии ВТСП еще не была опубликована). Совместные иссл. свойств ВТСП методом ЭПР групп К.А. Мюллера и Б.И. Кочелаева начались в 1998 году и продолжают по настоящее время. К.А. Мюллер неоднократно приезжал в Казань с докладами. Почетный проф. Казанского ун-та (1998). Материал подготовлен с участием Б.И. Кочелаева.

32. **НЕПРИМЕРОВ** Николай Николаевич (1.05.1921, д. Анновка Воронежской губернии) – физик, проф. По окончании школы (1939) призван в Красную армию. После демобилизации (1946) – студент

физмата Казанского ун-та. Выпускник (1951), асп., асс., доц. (с 1954) каф. теор. и эксп. физики ун-та. Основатель и первый зав. каф. радиоэлектроники физфака КГУ (1960—1992). Организовал отрасл. лаб. «Физическая динамика гетерогенных сред (1988)», в последующем преобразованную в НИЛ «Волновые процессы в средах» (ВПС-3), г.н.с. (с 1992). К.ф.-м.н. (1954, науч. рук. С.А. Альтшулер), д.т.н. (1963, Москва, Ин-т нефтяной и газовой пром-ти им. акад. И.М. Губкина), проф. (1966), засл. проф. КГУ (2004). Тематика научных иссл.: магнитная и диэлектрическая спектроскопия, физика Земли, разработка нефт. и газ. месторождений, является известным специалистом в этой области. Разработал новую технологию оптимальной выработки нефтяного пласта, основанную на изучении процесса вытеснения одной жидкости другой из деформируемой пористой среды, которая легла в основу вторичной разработки ряда нефтяных месторождений Татарии. В 1979 г. при КГУ им организован ф-т по переподготовке кадров нефт. пром-ти СССР. Популяризатор науки. Входил в состав науч. советов: Госкомитета по науке и технике, по геотермии АН СССР, Министерства нефт. пром-ти. Участник 2-го Конгресса ООН по использованию тепла Земли (США, 1976) и ряда других отеч. и междун. науч. мероприятий. Награждён орденами Красной Звезды, Отечественной войны 2-й степени и медалями, нагрудным знаком «Изобретатель СССР» (1987), бронзовой медалью ВДНХ СССР (1986). Несмотря на преклонный возраст, ведет активную творческую деятельность, разработал собственную весьма логичную, но опережающую время систему взглядов в вопросах содержания и организации образования в Российских ун-тах. Весьма демократичен со студентами и сотрудниками, принципиален и позиционирует себя как независимого ученого, избегает какой-либо публичности.

33. **НИКИТИН** Евгений Васильевич (23.1.1936, г. Мичуринск Тамбов, обл. – 24.08.2010, Казань) – физхимик, проф., выпускник химфака КГУ (1960). По окончании ст. лаб. Хим. ин-та КФАН СССР, затем с.н.с. Чебоксарского электротехн. НИИ. С 1962 г. на каф. физ. химии КГУ: асс. и асп., ст. преп., доц. (1969), проф. (1986). К.х.н. (1967, науч. рук. доц. Ф.Ф. Файзуллин), д.х.н. (1985, Ин-т электрохимии им. А.А. Фрумкина АН СССР, Москва). Автор публикаций по проблеме электросинтеза элементоорган. соединений. Имеет 40 авторских свидетельств на изобретения. Подготовил 10 канд. наук. Участвовал в Междунар. конф. по химии фосфорорган.

соединений (Галле, ГДР, 1979), 1-м и 2-м симпозиумах по электросинтезу орг. соединений (Курасики, Япония, 1986, 1994).

В течение многих лет мы дружили семьями, а семья младшего сына Артура и сейчас в летний период отдыхает на даче по соседству с его семьей (эти дачи мы и построили вместе). Думаю, что я хорошо знаю Е.В. Никитина, поскольку много времени проводили как на работе, так и вне ее (охота, рыбалка, сбор грибов, строительство дач и т.д.). Это была неординарная личность с обширными познаниями в самых различных областях науки, искусства, литературы – класс. университетский проф. Прекрасно знал ун-т, его историю и людей. Но он несколько опередил время, вошел в конфликт с самим собой, с окружением и рабочим коллективом и, к большому сожалению, не нашел себя в новом времени.

34. **НУЖИН** Михаил Тихонович (21.10.1914, с. Острожка Оханского у. Перм. губ. — 11.8.1983, Казань) – спец. в области математики и механики, проф. (1955), засл. деятель науки РСФСР (1964), выдающийся ректор Казанского ун-та (1954 – 1979) прошлого столетия. Выпускник физмата КГУ (1938, после перевода в 1936 г. из КАИ), асп. и одновременно асс. каф. мех. (1939). В 1939 г. призван в Красную армию, участник ВОВ, по окончании – ст. инструктор Полит. управления Урал. воен. округа (г. Свердловск). С 1946 г. в Казани, восстановлен в аспирантуре КГУ (каф. мех.), к.ф.-м.н. (1947, науч. рук. проф. Г.Г. Тумашев), д.ф.-м.н. (1954, Москва, после докторантуры). С 1947 г. в НИИ ММ КГУ: с.н.с., зав. сект. мех. (позднее сект. мат. и мех.), и.о. д-ра (1950) и одновременно асс. каф. мех. (1947 – 1951), зам. декана (1948 – 1950), и.о. декана физмата (1951) КГУ. В 1955 присвоено учёное звание проф. В 1954 – 1979 гг. ректор и зав. каф. теор. мех. КГУ. В этот период были созданы три новых факультета путем разделения в разные годы физмата: физический, механико-математический и фак-т вычислительной математики и кибернетики. Открыто более 10 новых специальностей и специализаций на базе ряда новых кафедр и пробл. лаб., построены два высотных учебных корпуса, заложено строительство лучшего вузовского спортивно-культурного комплекса в СССР (России) УНИКС (университет, культура, спорт), организовано изд-во, открыт музей ун-та, построено новое здание научной библиотеки и т.д. Один из основателей научн. направления – теории обратных краевых задач с приложениями к механике сплошных сред, к задачам аэромеханики, фильтрации под гидротехническими сооружениями, теории упругости и к ряду других проблем матфизики. Неоднократно избирался членом

Татар. ОК КПСС, делегат XXII съезда КПСС, депутат Верх. Совета РСФСР и ТАССР, возглавлял Постоянную комиссию по народному образованию и культуре ВС РСФСР, совет ректоров вузов Казани. Награждён двумя орденами Красной Звезды, Отечественной войны 1-й степени, Ленина, Октябрьской Революции, Трудового Красного Знамени, Дружбы народов.

Несмотря на разницу в возрасте и статусе между нами сложились дружеские отношения, которые не прерывались и после оставления им должности ректора. Тому несколько причин. Моя общественная работа – куратора ун-та по спорту (Михаил Тихонович был сам спортсменом и покровительствовал им всегда). Это позволяло общаться по рабочим вопросам напрямую. Дружеские отношения с его приемной дочерью Лидией Сергеевной (дочерью чл.-корр. АН СССР С.Н. Наметкина) и ее мужем Станиславом Плужновым и, вероятно, общение и не столь частая совместная рыбалка в летний период на правительственной даче в пос. Боровое Матюшино. Любопытная деталь, характеризующая эту масштабную личность. В период бурного строительства кампус ун-та неизменно расширялся, и когда для возведения очередного объекта предложили использовать место ниже здания астр. обсерватории, он категорически возразил: «Подождите, эта земля еще пригодится». И все же не уберегли – там сейчас находится выход вентиляционной системы метро, а рядом через дорогу (ул. Профсоюзная) почти 8 лет пустовала земля. А сейчас идет стройка. Видимо, есть более значимые ценности, чем история одного из старейших университетов России. Длительное общение с личностью такого масштаба в значительной степени повлияло на формирование принципов моей организационной работы и взглядов на многие проблемы.

Ист. и лит.: *Бородин А.И., Бугай А.С. Выдающиеся математики: Биогр. словарь-справочник. – Киев, 1987; Михаил Тихонович Нужсин: Воспоминания современников. – Казань, 1999; Фронтвики — учёные КУ; Ильинский Н.Б. Михаил Тихонович Нужсин, 1914 – 1983. – Казань, 2002.*

35. **ОЛЕХНОВИЧ** Лев Петрович (14.08.1940, г. Батайск Рост. обл. – 25.09. 2004, Ростов-на-Дону) – химик-органик, проф., д.х.н., чл.-корр. РАЕН (1993). Выпускник химфака Ростовского госуниверситета (ныне ЮФУ, 1963), асп. (1965 – 1968), асс. (1969), доц. (1972), проф. (1984), зав. каф. химии природных и высокомолекулярных соединений химфака РГУ (1994 – 2004) и одновременно н. с. НИИФОХ РГУ. К.х.н. (1969, науч. рук.: Ю.А. Жданов, В.И. Минкин),

д.х.н. (1981). Области научн. интересов: тонкий орг. синтез, стереохимия и стереодинамика, в частности, иссл. строения, кинетики и механизмов перегруппировок новых типов таутомерных систем; синтетическое моделирование промежуточных состояний хим. реакций замещения и биоорганических трансферазных процессов; химическая топология. Участвовал в формировании научн. школ РГУ «Химия природных соединений, химия углеводов» и «Теоретическая и экспериментальная органическая и физическая химия». Автор свыше 400 научных работ, среди которых 2 монографии, одна из которых – «Молекулярный дизайн таутомерных систем» (1977) (в соавторстве с В.И. Минкиным и Ю.А. Ждановым) – была настольной книгой целого поколения исследователей, соавтор научн. открытия «Явление ациллотропии». Имеет около 20 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Подготовил 3 докторов и 24 кандидата наук. Л.П. Олехнович был одним из ведущих специалистов-экспертов страны в области молекулярной динамики, обладал широкой эрудицией во многих областях химии, его скромность, приветливость и доброжелательность вызывали глубокое уважение окружающих. После скоропостижной смерти жены Риты погиб в ДТП при странных обстоятельствах во время утренней велосипедной прогулки. Л.П. Олехнович был неизменным участником наших ЯМР конференций в г. Казани и наши дружеские отношения сохранялись до последних дней его жизни.

36. **ПУДОВИК** Аркадий Николаевич (15.03.1916, г. Цивильск Казан. губ. – 23.02.2006, Казань) – химик, проф., член-корр. АН СССР (1964), почётный член АН РТ (1991). Поступил в КХТИ, в 1936 г. перевёлся на 3-й курс химфака КГУ, по окончании (1938) направлен на Казанский завод синтез. каучука, зав. иссл. группой ЦНИЛ. В 1940 г. поступил в аспирантуру на кафедру орг. химии КГУ. В годы ВОВ начальник группы Казанского моторостроительного з-да № 16 (1941 – 1946), заочно учился в аспирантуре. С 1946 г. в КГУ: доц. каф. орг. химии, один из организаторов каф. синтез. каучука (с 1988 г. каф. высокомолекулярных и элементоорг. соединений), в 1948—1988 гг. её зав., затем проф., декан химфака (1950 – 1959). Инициатор создания пробл. лаб. химии мономеров (1958) и её заведующий. Одновременно с.н.с. Хим. ин-та КФ АН СССР (1950 – 1959); зав. лаб. элементоорг. синтеза (1964 – 1989), д-р (1971 – 1989), советник дирекции (с 1989) ИОФХа им. А.Е. Арбузова КФАН СССР (КазНЦ РАН), советник РАН (1992). К.х.н. (1945, науч. рук. проф. Б.А. Арбузов), д.х.н. (1950), проф. (1951). Область науч. иссл.: химия фосфорорган. соединений.

Открыл реакцию присоединения неполных эфиров кислот фосфора к ненасыщенным соединениям (реакция Пудовика), реакцию фосфонэтилирования. Основатель науч. школы «Синтез, пространственное, электронное строение и реакционная способность Р-функционализированных производных фосфора». Имеет более 200 авторских свидетельств. Среди учеников более 100 кандидатов и 23 доктора наук. В течение ряда лет предс. правл. респ. Отделения ВХО им. Д.И. Менделеева, член редколлегии «Журнала общей химии», междун. ж. «Фосфор и сера». Засл. деятель науки ТАССР (1966). Лауреат Ленинской премии (1978), Междунар. Арбузовской премии (1997). Почётный гражданин Казани (1986), почётный соросовский проф. Награждён орденами Октябрьской Революции (1975), Трудового Красного Знамени (1961), Дружбы народов (1986), «За заслуги перед Отечеством» 4-й степени (1996), медалями.

Ист. и лит.: *Автобиограф. справка; Сл. КУ, 1905—1963; Аверко-Антонович; Вацуро К.В., Мищенко Г.А. Именные реакции в орган. химии. – М., 1976; Волков В.А., Венский Е.В., Кузнецова Т.И. Выдающиеся химики мира: Биограф. справочник. – М., 1991; Коновалова И.В., Бурнаева Л.А. Реакция Пудовика. – Казань, 1991; Науч. элита: кто есть кто в РАН. – М., 1993; Сидорова Т. Соросовские профессора Казани. – Казань, 1996; Ведущие науч. школы России. – М., 1998. – Вып. 1; Татар. энцикл. сл.; Краткая чуваш. энцикл. – Чебоксары, 2001; Михайлова Э.А. Подвижники науки. Университетские династии // Казань. – 2001. – № 7; Академия наук РТ. – Казань, 2002; Коновалова И.В. Аркадий Николаевич Пудовик. – Казань, 2002 (есть сп. работ).*

37. РИВКИНД Аким Иосифович (29.03.1921, Казань – 1973) – физик, проф., один из первопроходцев ЯМР в нашей стране. С 1938 по 1941 г. учился в Московском энергетическом ин-те, с 1941 по 1942 г. на Отдельном военном ф-те Красной армии при Московском ин-те инженеров связи в г. Ташкенте, получил диплом инженера-электрика. Участник ВОВ (1942 – 1945). С 1946 по 1947 гг. работал на Авиационном з-де им. Горбунова, Казань. С 1947 по 1973 гг. работал в КФТИ КФ АН СССР (КазНЦ РАН): лаб. (до 1953), м.н.с. (до 1957), с.н.с. (до 1965), зав. лаб. ядерного магнетизма (1965 – 1973). К.ф.- м.н. (1952), д.ф.-м.н. (1963). Основные работы посвящены иссл. структуры и магнитных свойств жидких растворов и электролитов. Награжден орденами Красной Звезды, Отечественной войны II степени, медалями (Данные представлены зам. д-ра КФТИ КазНЦ РАН проф. В.Ф. Тарасовым).

38. **САГДЕЕВ** Ренад Зиннурович (13.12.1941, Казань) – химфизик, проф., чл.-корр. (1988), акад. РАН (1997), чл. През. РАН и бюро През. СО РАН, первый зам. предс. СО РАН, чл. Совета по науке, технологиям и образованию при Президенте РФ (с 2008). Учился на физфаке КГУ (1959 – 1962), окончил Новосибирский госуниверситет (1965). В 1965 – 1993 гг. работал в Ин-те хим. кинетики и горения СО РАН в Новосибирске: м.н.с. (1965 – 1967), н.с. (1967 – 1972), уч. секр. (1972 – 1974), с.н.с. (1974 – 1978), зав. лаб. (1978 – 1982), зам. д-ра (1983 – 1993). К.х.н. (1969), д.х.н. (1978). В 1989 г. организовал Томографический отдел, который был преобразован в Международный томографический центр СО РАН (1993, д-р). Важнейшие научн. работы Р. Сагдеева относятся к области спектроскопии ЯМР и спиновой химии, исследованию элементарного акта хим. реакций. В 1975 – 1980 годах совместно с А.Л. Бучаченко, Ю.Н. Молиным и др. установил влияние магнитных полей на протекание хим. процессов, открыл магнитный изотопный эффект (1975). Предложил метод радиочастотного зонда и метод стимулированной поляризации ядер для изучения короткоживущих радикалов и радикальных пар в хим. реакциях. За цикл работ «Магнитно-спиновые эффекты в химических реакциях» совместно с сотр. ИХКГ СО АН РАН и ИХФ АН СССР присуждена Ленинская премия (1986), лауреат Госпремии РФ в области науки и техники (1994). Награжден орденами «За заслуги перед Отечеством» IV степени (2007) и «Знак Почета» (2002). Почетный доктор и член попечительского совета КГУ (8.12.2011). Брат Ренада Сагдеева Роальд Сагдеев – выдающийся ученый-астрофизик. С Ренадом Зиннуровичем дружеские отношения сложились еще в студенческие годы и сохраняются до сих пор. В трудные для науки годы перестройки Р.З. Сагдеев, используя свой высокий авторитет, приложил много усилий для поддержания высокого уровня эксп. базы ЯМР иссл. в стране.

39. **САГДЕЕВ** Роальд Зиннурович (26.12.1932, Москва) – физик, акад. АН СССР (РАН), выпускник физфака МГУ (1956). К.ф.-м.н. (1960, научн. рук.: М.А. Леонтович, Д.А. Франк-Каменецкий), д.ф.-м.н. (1963). Работал в Ин-те атомной энергии им. И.В. Курчатова (1956 – 1961), зав. лаб. в Ин-те ядерной физики СО АН СССР (1961 – 1970). С 1973 по 1988 год был д-ром Ин-та косм. иссл. (ИКИ) АН СССР, затем руководителем научно-методического центра аналитических исследований ИКИ, руководитель космической программы полета на

Венеру, проектов «Вега», «комета Галлея» (1984 – 1986). Вице-президент Междун. комитета по иссл. космич. пространства (КОСПАР; 1975 – 1981), член Междун. академии астронавтики (1978). Член редколлегии ж. «Письма в “Астрономический журнал”», член гл. редколлегии информационных изданий ВИНТИ, член редколлегии библиотеки «Квант» (издательство «Наука»). Член-корр. (1964), акад. (1968) АН СССР. Иностраный член Королевской академии наук Швеции, Чехословакии, Иностраный член АН Венгрии. Депутат ВС СССР (1989 – 1991).

Роальду Сагдееву принадлежат труды по физике плазмы (ударные волны, процессы переноса, неустойчивости), по проблеме управляемого термоядерного синтеза, космической физике. С 1990 года живет в США, проф., д-р Центра «Восток-Запад» ун-та штата Мэриленд, США; член Наблюдательного совета Международного Люксембургского форума по предотвращению ядерной катастрофы. Герой Соцтруда (1986), лауреат Ленинской премии (1984). Награжден двумя орденами Ленина, орденами Октябрьской Революции и Трудового Красного Знамени. Звание «Человек Года» (Франция, 1980). Медаль Тейта (Американский Ин-т Физики, 1991). Премия имени Этторе Майорана (Италия, 1995). Премия имени Лео Сцилларда (Американское Физическое Общество, 1991). Премия имени Максвелла (Американское Физическое Общество, 2002). Почетный доктор КГУ (2007), неоднократно приезжал в Казань, выступал с лекциями.

40. САЙДАШЕВ Салих Замалетдинович (3 декабря 1900, Казань – 16 декабря 1954, Москва) – выдающийся татарский композитор. Первым учителем его был народный музыкант Загидулла Яруллин, а затем видные педагоги Казанского музучилища. В 1918 г. молодой музыкант организует оркестр. В 1920 г. он добровольцем вступает в ряды Красной армии, после демобилизации работает в музыкальной школе Оренбурга. В 1922 г. Сайдашев возвращается в Казань, и в Татарском государственном академическом драмтеатре им. Г. Камала начинает свою деятельность в качестве дирижера и музыкального руководителя. Широко разворачивается творческая деятельность Сайдашева: один за другим появляются музыкальные произведения к драмам: «Галиябану» М. Файзи, «Башмагым» («Башмачки») Х. Ибрагимова, «Ил» («Родина»), «На Кандре», «Голубая шаль» К. Тинчурина, «Наемщик» Т. Гиззата и др. Сайдашев продолжил традиции заложенного С. Габяши нового жанра в татарском театральном искусстве, получившем название музыкальная драма. В

эти же годы он написал знаменитый «Марш Советской Армии», активно работал над созданием новых музыкальных произведений в различных жанрах, выступал как пианист и дирижер на многочисленных концертах. В 1934 – 1938 гг. С. Сайдашев находится на учебе в студии татарской оперы в Москве. Возвратившись из Москвы, он продолжает работу в ТГАТ им. Галиаскара Камала, работает над созданием новых произведений, пишет музыку к спектаклям. С. Сайдашев считается основоположником татарской профессиональной музыки. На подлинно профессиональном и высоком творческом уровне он обобщил опыт первых народных композиторов, многовековые традиции татарского народа, сумел органически соединить с опытом европейской музыки, с фольклором и создать на этой основе подлинно национальное и профессиональное искусство. В 2000 г. имя С. Сайдашева присвоено реконструированному Государственному Большому концертному залу в Казани. В 2005 г. в Казани напротив театра Г. Камала на площадке перед зданием Татарского государственного гуманитарно-педагогического университета (ныне присоединенного к КФУ) установлен памятник Сайдашеву. Семья Сайдашевых проживала на ул. А.М. Горького, во дворе старого здания Татарского Академического театра им. Г. Камала – там сейчас создан дом-музей С. Сайдашева. Родственные связи прослеживались по линии моей бабушки – его мать и моя бабушка были двоюродными сестрами. Так, по крайней мере, сказали все, в том числе У.Ш. Ахмеров, в семье родителей которого вырос С. Сайдашев. Не все благополучно складывалось в личной жизни С. Сайдашева, и не был он обласкан при жизни властями, и взаимоотношения с коллегами не были безоблачными – отношение к нему было ревностное. Профессиональные музыканты, которых я расспрашивал о творчестве С. Сайдашева, ответили примерно одинако – никому из татарских композиторов не удалось столь точно и тонко передать татарские национальные мотивы в своих произведениях.

41. **САЛАХОВ** Мякзюм Халимуллович (13.7.1951, г. Рудный Кустанайской обл.) – физик-эксп., проф., действ. член АН РТ (2004), ректор КГУ (2002 – 2010). Выпускник физфака КГУ (1973). С того же года на каф. оптики и спектроскопии КГУ: асп. (до 1976), м.н.с., с.н.с., доц. (1988), проф. (1993); с 1991 зав. каф. С 2001 проректор по финансовым и экон. вопросам, с мая 2002 ректор КГУ. К.ф.-м.н. (1977, науч. рук. проф. И.С. Фишман), д.ф.-м.н. (1992). Осн. проблематика работ: спектроскопия атомов и молекул; спектроскопические методы

диагностики низкотемпературной плазмы; решение обратных некорректных задач в прикладной спектроскопии; теория уширения спектральных линий в плазме. Подготовил 8 канд. наук; среди учеников один д-р наук. Стажировался в США по программе «Фулбрайт» (1989), Голландии (1994). Участник более 30 междунар. конф. в Италии, США, Югославии, Германии, Польше, Японии и др. Соросовский проф. (1999, 2000). Член редколлегии междунар. ж. «Asian Journal of Spectroscopy». Предс. совета по защите докт. дис. по специальности «оптика» при КГУ (с 1996). Один из организаторов и рук. молодёжной науч. школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (1997 – 2012). С 2004 депутат Госсовета РТ, член его президиума. Засл. деятель науки РТ (2004), РФ (2007), засл. проф. КГУ (26.05.2011), Президент КФУ (2010). Награжден орденом им. М.В. Ломоносова, нагрудными знаками «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» и «Почетный работник Министерства внутренних дел Республики Татарстан», Благодарственными письмами Президента Республики Татарстан, медалью «За доблестный труд».

М.Х. Салахов вступил в должность ректора в период подготовки к 200-летию университета и его проведения, с чем успешно справился. На это время приходится и радикальные перемены в жизни университетов России. Не все удалось, но было сделано главное – ун-тет обрел статус федерального в оптимальной конфигурации и не потерялся среди присоединенных (объединенных), как это произошло со многими другими вузами.

Ист. и лит.: *Автобиогр. справка; Татар. энцикл. сл.; Ректоры России.* – М., 2002; *На одной доске с Лениным. Мякзюм Салахов: Я знаю формулу неуспеха — быть хорошим для всех / беседовал А. Морозов // Московский комсомолец в Татарстане.* – 2004. – 11–18 авг.

42. **САЛИХОВ** Кев Минуллинович (3.11.1936, пос. Красная Речка Белебеевского р-на Башкир. АССР) – физик-теор., проф., акад. АН РТ (1991), чл.-корр. РАН (1997), акад. РАН (2011), д-р КФТИ КазНЦ РАН. Выпускник физмата КГУ (1959), асп. каф. мол. физ. КГУ, прикомандирован к ИВС АН СССР. В 1962 – 1963 гг. преп. каф. физики Карагандинского политех. ин-та. К.ф.-м.н. (1963, науч. рук.: член-корр. АН СССР М.В. Волькенштейн, проф. Ю.Я. Готлиб, ИВС АН СССР, Ленинград). С 1988 г. в Ин-те хим. кинетики и горения СО АН СССР (Новосибирск): м.н.с., с.н.с., г.н.с. С 1967 г. доц., с 1979 г. проф. Новосиб. ун-та. С 1988 г. в КФТИ: д-р., зав. лаб. физ.-хим.

процессов и одновременно с 1989 г. зав. каф. хим. физики КГУ, проф. (1981). Область науч. интересов: химфизика, радиоспектроскопия. Разработал теорию магнитных эффектов и поляризации ядерных и электронных спинов в радикальных реакциях, развил теорию поляризации спинов электрон-дырочных пар; внёс вклад в теорию гейзенберговского спинового обмена в парамагнетиках и теорию парамагнитной фазовой релаксации. Один из основоположников новой обл. науки – спиновой химии. Основатель науч. школы «Элементарные фотохим. процессы». Подготовил более 20 канд. наук; среди учеников несколько д-ров наук. Вице-президент АН РТ, зам. пред. КазНЦ РАН, в 2000 – 2002 гг. вице-президент Междунар. об-ва ЭПР. Член науч. совета РАН по магнетизму, дисс. советов при КФТИ и КГУ, редколлегии междунар. ж. «Molecular Physics Report». Создатель и гл. ред. междунар. ж. «Applied Magnetic Resonance» (с 1990; КФТИ). Один из организаторов 27-го Междунар. конгресса АМПЕРЕ в Казани (1994) в связи с 50-летием открытия явления ЭПР. Инициатор учреждения Междунар. премии им. Е.К. Завойского за выдающиеся заслуги в развитии ЭПР. Лауреат Ленинской премии за работы по магнитно-спиновым эффектам в хим. реакциях (1986), Гос. премии РТ (1998), премии Об-ва магнитного резонанса Австралии и Новой Зеландии, Гумбольдтовской премии (2001), Междунар. премии им. Е.К. Завойского (2004), Брукеровской премии. Награждён орденом «Знак Почёта» (1971), золотой медалью Междунар. о-ва ЭПР (1996). Засл. деятель науки и техники РФ (1995). Почетный гражданин г. Казани (2011).

Ист. и лит.: *Автобиограф. справка; Ежегодник БСЭ. – 1987. – Вып. 31; Кто есть кто в РТ. – Казань, 1993. – Вып. 1; Ведущие науч. школы России. – М., 1998. – Вып. 1; Татар, энцикл. сл.; Академия наук РТ. – Казань, 2002.*

43. **САМИТОВ** Юсуф Юнусович (5.04.1925, г. Вятка – 17.01.1987, г. Казань) – физик-эксп., проф., засл. деятель науки ТАССР. Выпускник физмата КГУ (1951), к.ф.-м.н. (1954, научн. рук. А.Г. Шафигуллин), д.ф.-м.н. (1968), проф. кафедры квант. эл-ки и радиоспектроскопии (1969 – 1984) физфака, а с 1984 г. проф. каф. орг. химии химфака Казанского ун-та. По рекомендации акад. Б.А. Арбузова возглавил вновь созданную на химфаке КГУ Пробл. лаб. изучения структуры органических соединений (ПЛИСОС) и заведовал ею до конца жизни. Одновременно организовал и возглавлял лаб. радиоспектроскопии в ИОФХ КФ АН СССР, ныне ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (1965 – 1970). Под

руководством Ю.Ю. Самитова создан один из первых отечественных спектрометров ЯМР высокого разрешения, основано новое научное направление по применению ЯМР в структурной органической химии, разработаны теор. и эксп. методы установления пространственной структуры молекул. Член комиссии по спектроскопии Научного совета АН СССР по проблеме «Научное приборостроение» (с 1960). Преподавал в Ханойском политехническом ин-те (1957 – 1958), читал курсы лекций во многих ун-тах страны и выступал с докладами за рубежом. Участник ВОВ, награжден орденами и медалями СССР и госнаградами Демократической Республики Вьетнам. Лауреат Госпремии РТ в области науки и техники за 2009 г. (посмертно).

Ист. и лит.: См. статью в 3 главе книги, посвященную Ю.Ю. Самитову, а также: Аганов А.В. *Выдающиеся ученые Казанского университета (в серии монографий, изданных к 200-летию Казанского университета)*. Юсуф Юнусович Самитов, 1925 – 1987 [Текст] / А.В. Аганов. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2003. – 24 с.; Аганов А.В. *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в Казанском университете* / А.В. Аганов, Р.М. Аминова, А.А. Нафикова. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2006. – 66 с.

44. **СЕРГЕЕВ** Николай Михайлович (29.05.1938, Москва) – д.х.н., проф., в.н.с. химфака МГУ. Один из ведущих специалистов – экспертов страны в области спектроскопии ЯМР, бессменный Президент Ассоциации Спектроскопистов ЯМР СССР (России), основатель и первый редактор ее печатного органа – бюллетеня «Новости ЯМР в письмах». Выпускник МФТИ (1961), к.ф.-м.н. (1966), д.х.н. (1981). С 1961 по 1968 г. работал в Физико-химическом ин-те им. Карпова в должности м.н.с. С 1968 г. работает на химфаке МГУ. Н.М. Сергеев является автором около 300 статей, большая часть которых опубликована в известных междун. ж., 5 обзоров и одного из первых отечественных учебников в области ЯМР «Спектроскопия ЯМР в органической химии» (Изд-во МГУ, 1981). Под его руководством выполнено более 20 канд. дисс-ий. По приглашению Королевского общества (Великобритания) Н.М. Сергеев работал на химфаке Шеффилдского ун-та (1993 – 1994), в 1994 – 1995 гг. с сотр. выполнял проект по долгосрочному гранту МНФ, награжден стипендией CNRS (Франция) для выполнения науч. иссл. в ун-те г. Нанта (1998), премией Хим. об-ва Великобритании (RSC) как иностранный автор журналов RSC (1999). В последние годы (2005 – 2008) он руководил работой группы сотр. химфака в рамках междун.

проекта Европейского сообщества по проблеме орто-пара воды, является членом Оргкомитетов многочисленных Российских и междун. ЯМР конференций. Н.М. Сергеев занимается также вопросами истории отечественной химии (30 – 50-е гг). Им опубликован ряд работ по истории химии, методологии науки и этике в науке. Мы дружим семьями более сорока лет и эта дружба за эти годы ничем не омрачалась. В научном плане очень жесткий оппонент, не всегда придерживающийся т.н. политкорректности. По этой причине не был «обласкан» академической (научной) общественностью. Надо признаться, в своей критике он был, большей частью, прав. И из этого надо было лишь извлекать выгоду, смирив гордыню.

45. **СИЛКИН** Николай Иванович (16.12.1945, Казань – 1.09.2011, Казань) – физик-эксп. проф. физфака КГУ. Выпуск. физфака Казанского госун-та (1969). По окончании работа в ун-те: ст. лаборант, м.н.с., к.ф.-м.н. (1975, науч. рук. доц. В.Г. Степанов), с.н.с. (1980) лаб. магнитной радиоспектроскопии (МРС), доц. (1982), проф. (2009) каф. квант. эл-ки и радиоспектроскопии. Автор работ по проблемам физики магнитных явлений, квант. эл-ки, медфизики. Стажировался в лаб. проф. Р. Блинца (ун-т г. Любляны, Словения, 1980 – 1981), ун-тах Штутгарта, Гиссена и Гамбурга (Германия, 1990-1995). С 1980 г. науч. рук. тем в рамках программ Госконтракта по науке и технике, грантов РФФИ, ФЦП «Интеграция». Н.И. Силкин обладал обширными знаниями в ряде областей науки, увлекался медицинскими иссл. и в числе первых отозвался на мой призыв приступить к разработке программы подготовки специалистов по медицинской физике и вообще переключиться полностью на биомедицинскую тематику. Был знатоком истории магнитного резонанса, поэзии, литературы, живописи, музыки, а потому был незаменим, когда возникала необходимость подготовить оригинальное поздравление. Отличался исключительной отзывчивостью и доброжелательностью.

46. **СКИРДА** Владимир Дмитриевич (23.12.1949, станица Березанская Выселковского р-на Краснодар. края) – физик-эксп., проф., зав. каф. физики молекулярных систем Ин-та физики КФУ (КГУ). Выпускник физфака КГУ (1974), асп. (до 1977), н.с., с.н.с. (с 1979), доц. (с 1987), проф. (с 1993); зав. каф. молекулярной физики и тепловых явлений (ныне физики молекулярных систем) (с 1994); к.ф.-м.н. (1979, науч. рук. проф. А.И. Маклаков), д.ф.-м.н. (1992). Область научных

интересов: изучение процессов самодиффузии и структуры сложных молекулярных систем. Ряд работ посвящен созданию ЯМР спектрометров с высоким значением импульсного градиента магнитного поля и разработке соответствующих методов иссл. Соруководитель вновь созданного основного научн. напр. ун-та «Биомедицинская радиоспектроскопия и оптика» (2006) и Учебно-научного (1997, с 2011 года – образовательно-научного) центра «Медицинская физика». С 1990-х руководитель многочисленных, в том числе долговременных, российских и междун. научных проектов. Член науч. совета по высокомолекулярным соединениям РАН, содиректор школы NATO ASI «Fluid Transport in Nano Porous Materials» («Транспорт жидкости в нанопористых материалах», Франция, 2003). Лауреат Госпремии РТ в области науки и техники за 2008 г. Вероятно, один из немногих в стране проф., которые изыскивают возможность принимать непосредственное участие в подготовке и проведении эксперимента, в разработке аппаратуры (в нашей среде это называется «заниматься железом»).

47. **СКРИПОВ** Федор Иванович (1921, г. Томск – 1961, г. Ленинград) – один из первопроходцев в СССР в области радиоспектроскопии, создатель одной из первых в стране лаб. ЯМР (1952). Ст-т физфака Ленинградского ун-та (1939 – 1941), участник ВОВ (1941 – 1945, дивизия народного ополчения), завершил учебу в 1948 г. Асп. (1948 – 1951), к.ф.-м.н. (1952). В исследованиях, которые легли в основу дисс. работы, Ф.И. Скрипов не только впервые наблюдал проявления трансляционных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния (что считалось невозможным), но и выполнил теор. расчет частот этих колебаний, установив правило отбора и показав существование связи между трансляционными колебаниями и вращательными качаниями в молекулярных кристаллах. После защиты дисс. Ф.И. Скрипов организовал на каф. радиофизики лаб. ЯМР, в состав которой первоначально входили асп. П.М. Бородин и студенты. В 1953 г. были обнаружены первые сигналы ЯМР, и одним из первых приложений стало иссл. химсдвигов с целью определения структуры молекул. Но для получения протонных спектров требовалась однородность поля в пределах образца не хуже 10^{-7} – 10^{-8} , а магниты, обеспечивающие такую однородность, были недоступны. Поэтому он предложил исследовать спектры ЯМР на ядрах фтора-19, химсдвиги которых на порядок больше, чем у протонов, так что их измерение связано с меньшими техническими трудностями. В этом плане у других первопроходцев

ЯМР высокого разрешения на протонах Ю.Ю. Самитова, Л.Л. Декабруна и В.Ф. Быстрова задача была существенно сложнее. В результате, впервые в СССР были получены спектры ЯМР высокого разрешения [1], были установлены контакты с хим. ин-ми Ленинграда и других городов. Позднее в составе лаб. появились группы «ЯМР в твердых телах» и «Ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР)», и в 1959 г. под рук. Скрипова асп. В.С. Гречишкиным был получен сигнал ЯКР и новые данные о частотах решеточных колебаний в ряде хлоратов [2]. Скриповым было показано, что для объяснения температурной зависимости частоты ЯКР в молекулярных кристаллах необходимо учитывать не только вращательные качания, но и трансляционные колебания [3]. Под его рук. был выполнен ряд оригинальных иссл. влияния внутреннего движения в кристаллах на форму линии ЯМР [4]. В дальнейшем Ф.И. Скрипов организовал группу ЯМР в слабых магнитных полях для прецизионных измерений геомагнитного поля [5]. Были созданы оригинальные спиновые генераторы на основе эффекта Оверхаузера и с текущей жидкостью. При этом была разработана детальная теория их работы [6], позволившая получить максимальную точность измерений. Скрипов разработал теорию реакции контура при регистрации ЯМР в слабом магнитном поле [7], с помощью специально разработанной методики было подтверждено постоянство относительных химических сдвигов в широком диапазоне полей [8], при этом разность измеряемых сдвигов была почти на два порядка меньше ширины линии. Впервые в мире был получен спектр высокого разрешения путем преобразования Фурье сигнала свободной индукции [9]. Автор первого в СССР учебного пособия по радиоспектроскопии «Курс лекций по радиоспектроскопии», опубликованного под редакцией П.М. Бородин, Изд-во ЛГУ, 1964. – 211 с. Скоропостижно скончался в расцвете творческих сил от рака почки. Был награжден орденами и медалями ВОВ.

Материал подготовлен доц. В.В. Фроловым, одним из первых учеников Ф.И. Скрипова, и проф. В.И. Чижиком, зав. каф. квант. магнитных явлений физфака СПб. гос. ун-та.

Литература: 1) *Бородин П.М., Скрипов Ф.И. Известия вузов, Радиофизика. – Т.1, вып.3. – С.37 (1958); 2) Гречишкин В.С., Скрипов Ф.И. Применение ядерного квадрупольного резонанса для определения частот решеточных колебаний в ряде хлоратов // Докл. АН СССР. – 1959. – Т. 126, № 6. – С. 1229–1231; 3) Скрипов Ф.И. К вопросу о температурной зависимости частот ядерного квадрупольного резонанса // Физ. сборник Львовского ун-та. – 1957. –*

Вып. 3(8). – С. 75–78; 4) Александров Н.М., Скрипов Ф.И. Структурные исследования в кристаллах методом ядерного магнитного резонанса. УФН 75 585–628 (1961); 5) Скрипов Ф.И. Состояния и перспективы развития ядерно-прецессионных магнитометров: Сборник произв.-техн. информации по геофиз. приборостроению. Вып.4, 51 (1959); 6) Скрипов Ф.И. Ядерно-резонансный генератор, работающий в магнитном поле Земли // Докл. АН СССР. – Т. 121. – С. 998 (1958); 7) Скрипов Ф.И., Альтман Э.Л. Реакция приемного контура в опытах по свободной ядерной индукции в слабых магнитных полях // Известия вузов. Радиофизика. – Т. 5, вып. 1. – С.104 (1962); 8) Мельников А.В., Морозов А.А., Скрипов Ф.И. Дальнейшие исследования с высокой разрешающей силой, выполненные в магнитном поле Земли // в сб.: Парамагнитный резонанс. – Казань. – С. 146 (1960); 9) Морозов А.А., Мельников А.В., Скрипов Ф.И. Методика свободной ядерной индукции в слабых магнитных полях в применении к некоторым задачам радиоспектроскопии высокой разрешающей силы // Изв. АН СССР. – Т. 22. – С. 1141 (1958).

48. **УСТЫНЮК** Юрий Александрович (1936 г.р.) – проф. МГУ (с 1975), д.х.н. (1974), зав. лаб. ЯМР кафедры орг. химии химфака МГУ. Член Центрального правления ВХО им. Д.И. Менделеева, президент Ассоциации по хим. образованию. Член попечительского совета Высшего хим. колледжа РАН. Член редколлегии журналов «Вестник Московского университета. Серия Химия», «Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева», «Химия и жизнь».

Область научных интересов: химия металлоорг. соединений, физ. орг. химия, спектроскопия ЯМР высокого разрешения, квант. химия, хим. образование. Основные работы посвящены исследованию структуры элементоорг. соединений с о-связями элемент-углерод и металлоорг. α -комплексов, а также изучению механизмов и кинетики перегруппировок таких систем. Обнаружил и подробно исследовал новый тип металлотропной таутомерии металлкарбонильных комплексов полициклических ароматических систем. Доказал, что металлкарбонильные группы в них способны обратимо перемещаться от одного кольца в другие над плоскостью системы. Им обнаружены новые «рикошетные» диатропные перегруппировки. Эти исследования положили начало новому научному направлению в металлоорганической химии – изучению межкольцевых гаптотропных перегруппировок. В 1968 г. он создал лаб. ЯМР высокого разрешения, которая стала одним из ведущих коллективов страны в области

химических приложений ЯМР. Совместно с Н.М. Сергеевым разработал основы динамического ЯМР ^{13}C и впервые ввел его в практику химических исследований, стал инициатором иссл. в новой области – ЯМР спектроскопии ртути-199. Им, совместно с Ю. Гришиным, разработаны оптимальные методики регистрации спектров, выявлены закономерности, связывающие химсдвиги и константы спин-спинового взаимодействия этого ядра со строением и сольватацией молекул в растворах. Он внес значительный вклад в развитие хим. образования, им был выполнен сравнительный анализ систем высшего хим. образования России и США, а также предложены новые подходы к созданию учебных планов и программ на основе передового опыта и интенсивных технологий обучения. Читает курсы лекций «Применение современных физико-химических методов для исследования строения и динамики сложных молекул», «Спектроскопия ЯМР высокого разрешения», «Органическая химия», «Химия элементоорганических соединений» для студ. и асп. химфака. Подготовил 26 кандидатов и 4 доктора наук. Опубликовал более 350 научных работ, в т.ч. монографию «Квантово-химические методы расчета молекул» (соавт. Г.А. Щембелов, В.М. Мамаев, И.П. Глоризов, 1980).

49. **ФРИДМАН** Алексей Максимович (17.02.1940, Москва – 29.10.2010, Иерусалим) – физик-теор., проф., чл.-корр. (1994), акад. РАН (2000). Учился в Казанском ун-те (1959 – 1961), окончил Новосибирский госун-тет (1963). К.ф.-м.н. (1966, н. рук. Р.З. Сагдеев), д.ф.-м.н. (1972, Москва). Научн. сотр. Ин-та ядерной физики СО АН СССР (1966 – 1971, Новосибирск), зав. созданной им лаб. динамики космической плазмы Ин-та земного магнетизма и распространения радиоволн СО АН СССР и одновременно каф. космической физики Иркутского госун-та (1971 – 1979). В последующем н.с. Ин-та астрономии РАН (Астросовета АН СССР, с 1979), зав. отд. физики звездных и планетных систем (с 1986), д-р Ин-та физики стохастических структур Российского НЦ «Курчатовский ин-т, Москва» (с 2005), рук. науч. станции Объединенного ин-та высоких температур РАН (2002 – 2010, Бишкек, Киргизия).

А.М. Фридман – пионер в создании линейной теории устойчивости классических фигур равновесия бесстолкновительных звездных систем, а также нелинейной теории устойчивости и турбулентности гравитирующих сред. А.М. Фридманом с соавторами была открыта возможность существования солитонов в гравитирующих системах, наличие бесстолкновительных ударных

волн во вращающихся звездных дисках. В области физики планетных колец А.М. Фридманом (совместно с Н.Н. Горькавым) построены теории переноса, коллективных и резонансных процессов в системе не упруго сталкивающихся гравитирующих частиц (Госпремия СССР 1989 г.), нашедшие в дальнейшем эксп. подтверждение. Совместно с коллегами А.М. Фридманом была создана гидродинамическая теория генерации спиральной структуры галактик (Госпремия РФ в области науки и техники 2003 г., совместно с В.Л. Афанасьевым и др.). основополагающие работы в области физики галактик, межгалактической среды и релятивистских объектов удостоены Госпремии РФ за 2008 г. в области науки и технологий (совместно с Д.А. Варшаловичем и А.М. Черепашуком), вклад в развитие отечественной и мировой науки отмечен Российской независимой премией «Триумф» (2008). Награжден Орденом Манаса – высшей госнаградой Кыргызской Республики, 2004.

Доп. информация: *А.М. Фридман. Ученый и не только / ред. А. Михайловский, А. Боярчук. – М.: ДОБРОСВЕТ; Изд-во КДУ, 2012.*

50. **ХАБИБУЛЛИН** Шаукат Таипович (25.1.1915, г. Ташкент — 7.3.1996, Казань) – астроном, проф. Выпускник физмата КГУ(1940), по окончании принят в аспирантуру. С первых дней ВОВ в Красной армии. Демобилизован в 1946 г., восстановлен в аспирантуре КГУ; одновременно лаб. каф. астрономии. После окончания асп. при той же кафедре: асс., доц. (1950), проф. (1958), зав. каф. (1958 – 1987), д-р Городской астр. обс. ун-та, первый декан физфака (после выделения из состава физмата, 1960 – 1965), проректор по научной работе (1963–1983). В 1949 – 1958 гг. зав. астр. отд., затем отд-ем переменных звезд АОЭ им. В.П. Энгельгардта. К.ф.-м.н. (1948, науч. рук. проф. Д.Я. Мартынов, результаты и методы, разработанные в дисс., вошли в учебники по звездной астрономии), д.ф.-м.н. (1957, Пулково). Работы Ш.Т. Хабибуллина по лунной тематике использовались при расчётах мест посадки космических аппаратов на Луну. В 1970-е занимался теорией вращения спутников вокруг центра масс и впервые применил эллиптические функции для описания их вращения. Разработал теорию вращения Меркурия и Венеры. Благодаря его усилиям на Северном Кавказе в 1975 г. создана наблюдательная база КГУ с телескопом Цейс-400. Положил начало строительству нового 1,5-метрового телескопа в ун-те. Науч. рук. 15 канд. дисс., среди учеников 2 доктора наук. Редактор «Трудов Казанской гор. астр. обс.» (с 1965). Входил в состав ред. совета междун. ж. «Земля. Луна. Планеты» (Голландия), редколлегии ж. «The Moon» (впоследствии «The Moon

and Planets») с момента их основания. Член Междунар. астрон. союза, бюро астрон. совета АН СССР. Засл. деятель науки ТАССР (1970), РСФСР (1975). Награждён орденами Ленина, Октябрьской Революции, Красного Знамени, Красной Звезды, Отечественной войны 1-й и 2-й степеней, медалями. За время работы в должности декана физфака заложил основу факультета и традиции общественной жизни, сохранившиеся до наших дней. Был исключительно доброжелателен и демократичен по отношению к студентам, которые платили ему всеобщим обожанием. Наибольшего расцвета культурная и спортивная жизнь факультета достигла в эти годы. Прием на первый курс был более трехсот человек. По линии спорта факультет долгие годы был абсолютным лидером в университете, и мне приходилось очень много общаться с Ш.Т. (так мы его звали между собой) по разному поводу, но особенно в ходе зачисления студентов и затем в экзаменационные сессии. Я запомнил его реплику: «Лучше набирать и держать спортсменов, артистов и т.д., чем бездельников (и такие были), от коих никакой пользы не будет». Действительно, практически все наши студенты-активисты состоялись в жизни. «Астрономичка» была вторым домом для многих, и для меня особенно, поскольку я не только готовился к экзаменам с другом-однокурсником Н.А. Сахибуллиным (ныне проф., зав. каф. астрономии КФУ), но и принимал участие во всех праздничных мероприятиях кафедры. Я получил от Ш.Т. Хабибуллина ряд «предметных» уроков и мудрых советов, которые мне в последующем оченьгодились как администратору. Один из них адресую молодым администраторам: «Стариков уговаривать бесполезно, пользуйтесь властью». В то время я был самым молодым зав. каф. в ун-те, что меня сильно смущало и ограничивало в действиях.

Ист. и лит.: *Сл. КУ, 1905-1963 (есть сп. работ); Колчинский, Корсунь, Родригес. Астрономы; К 70-летию проф. Ш.Т. Хабибуллина // Тр. Казан. гор. астрон. обсерватории. – 1986. – Вып. 50; Петрова Н. Он будет счастлив... // Казан, ун-т: Время. События. Люди. – Казань, 1994; Фронтвики – учёные КУ; Ризванов Н. Человек, воин, учёный // Казань. – 2001. – № 7; История физики и астрономии в Казанском университете за 200 лет /отв. ред.: А.В. Аганов, М.Х. Салахов; сост., ред. Н.С. Альтишулер. – Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 2007. – 498 с. + илл.*

51. **ХЕННИГ** Юрген (Jürgen Hennig, 05.03.1951, Штутгарт, Германия) – физико-химик, один из создателей современных методов магнитно-резонансной томографии (МРТ). Химик по образованию (1978);

защитил докт. дисс. по физхимии в 1980 г. С 1980 по 1983 г. работал в ин-те физхимии, г. Фрайбург, (Германия) и в Цюрихском ун-те (Швейцария). С 1983 г. – н.с. отд-я диагностической радиологии Фрайбургского ун-та (Фрайбург, Германия), где в 1993 г. стал проф., а затем д-ром ин-та. Автор многих современных методик МРТ. Разработанная им импульсная последовательность RARE используется практически при каждом клиническом МРТ иссл. Созданный им Ин-тут эксп. радиологии и медфизики является в настоящее время одним из самых больших и авторитетных иссл. учреждений, занимающихся развитием МРТ. Удостоен премии Макса Планка (2003) в области медицины и биологии, золотой медали об-ва магнитного резонанса (1994), медали немецкого радиологического об-ва (2006), почетный член европейского радиологического об-ва (2007), почетный член китайского радиологического об-ва (2003). С 2004 г. – иностр. член АНТ. Многократно бывал в России, под его рук. проведен ряд междун. научн. конф. в области МРТ (Казань-1997, Казань-2001, Казань-2007, Москва-Иркутск-2009 и др.). По инициативе Ю. Хеннига Межд. об-во магнитного резонанса в медицине учредило премию им. Е.К. Завойского для поддержки ученых, не имеющих достаточных средств на представления своих результатов на межд. конф. Первоначально наши усилия по открытию подготовки специалистов в области медицинской физики на нашем факультете были встречены с настороженностью, за редким исключением. Даже проведение Казанской молодежной Школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса» по медицинской тематике, запланированное на 2000 г., не было поддержано нашим университетским сообществом по магнитному резонансу (кроме проф. М.С. Тагирова и В.Д. Скирды). Ю. Хенниг помог организовать в Казани (2001) международную конференцию с участием ведущих специалистов мира «Modern Development of Magnetic resonance Imaging and Spectroscopy. Basic Physics and Application in Medicine and Biology (Современное развитие магнитно-резонансной томографии и спектроскопии. Физические основы и применение в медицине и биологии)». Конференция вызвала большой интерес у наших физиков, и все их сомнения отпали. Исключительно полезной оказалась и поездка к Ю. Хеннигу в 2003 г. для более глубокого понимания постановки задач (научных и образовательных) по медицинской физике в совершенно новой для России области научно-образовательной деятельности. А до этого с той же целью была командировка в США (2000) в крупный мировой центр медицинской физики ун-та г. Далласа.

52. **ШАВЛОВ** Артур Леонард (A.L. Schawlow) – проф. Станфордского ун-та, лауреат Нобелевской премии по физике (1981) «За вклад в развитие лазерной спектроскопии» совместно с проф. Гарвардского ун-та Н. Блумбергом (N. Bloembergen).

53. **ЭРНСТ** Рихард Роберт (нем. Richard Robert Ernst; 14.08.1933, Винтертур, пригород Цюриха, Швейцария) – физико-химик, лауреат Нобелевской премии 1991 г. по химии. Окончил Высшую техническую школу в Цюрихе (ETH) (1957); в 1962 г. защитил докт. дисс. по физхимии. В 1962—1968 гг. — химик-иссл. в фирме «Varian» (Пало-Альто, Калифорния). С 1968 г. работал в ETH (с 1976 проф.). С 1969 г. длительное время сотрудничал с фирмой «Брукер» (Германия), что дало основание для споров между этими фирмами о приоритете в разработке и внедрении методов ЯМР с преобразованием Фурье (ЯМР-фурье спектроскопии) в практику иссл. в области химии, биологии и медицины. Им, совместно с коллегами, разработан (1975) метод двумерной ЯМР спектроскопии, ставший незаменимым инструментом современного структурного анализа. Удостоен премии Вольфа (химия, 1991) и ряда других научных премий. Член Немецкой академии естествоиспытателей (Леопольдина), Национальной АН США (1991), иностранный член РАН (1999). Многократно бывал в России и поддерживал активные контакты с рядом ЯМР лабораторий и после выхода в 1998 г. на пенсию. Автор фонд. монографии «Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions (R.Ernst, G.Bodenhausen, A.Wokaun) – «ЯМР в одном и двух измерениях», изданной в 1990 г. в русском переводе казанских ученых под ред. К.М. Салихова, и ряда других монографий.

КОММЕНАРИИ

1. Явление ядерного магнитного резонанса было открыто в 1938 году Исааком Раби (I. Rabi) в молекулярных пучках, за что он был удостоен Нобелевской премии 1944 года. В 1946 году Феликс Блох (F. Bloch) и Эдвард Миллз Парселл (E.M. Purcell) наблюдали ядерный магнитный резонанс в жидкостях и твердых телах, за что были удостоены Нобелевской премии по физике за 1952 г. с формулировкой «За развитие новых методов для точных ядерных магнитных измерений и связанные с этим открытия». В последующем были присуждены Нобелевские премии за достижения ЯМР в различных областях науки: в области химии Рихарду Эрнсту (Richard Ernst) «За вклад в развитие методологии ядерной магнитной резонансной спектроскопии высокого разрешения», 1991 г.; биологии – Курту Вютриху (Kurt Wüthrich) «За разработку применения ЯМР-спектроскопии для определения трехмерной структуры биологических макромолекул в растворе», 2002 г.; физиологии и медицины – Полу Кристиану Лотербуру (Paul Christian Lauterbur), Питеру Мэнсфилду (Peter Mansfield) «За изобретение метода магнитно-резонансной томографии», 2003 г.

2. О достатке и мифах доперестроечного времени. Все относительно. В послевоенные годы, которые достаточно хорошо отложились в памяти, для нашей большой семьи из 10 человек фраза «жили в достатке» означала следующее: на завтрак – чай со скромным кусочком сахара (наверное, граммов 5 – 10) и хлеб с маслом; на обед – жареную на керосинке картошку и то, что бывало на завтрак; и вечером, где-то в 18 часов – суп с неизменным кусочком мяса в тарелке. По воскресным дням – пироги. Фруктов и прочего хватало – был собственный сад. На «баловство» зарабатывали сами – собирали кожуру картофеля для соседской скотины (получали взамен конфеты – подушечки), выстаивали очереди на покупку продуктов с посторонними покупателями (на руки выдавали определенную порцию по числу стоящих в очереди «ртов», пока не засекут). Набиралось на кино и пирожное. В наши обязанности входила пилка и колка дров «за плату», занять с 4 – 5 утра очередь за хлебом (к открытию магазина подходили взрослые – иначе раздавили бы). Настоящим праздником был Курбан байрам. У нас было подворье и дядя выдерживал до срока барана. Приходили все родственники, и каждый давал нам детишкам деньги – пожертвования. Самая крупная сумма, кажется по 5 руб., доставалась от отца М.М. Зарипова – главы

всего семейства – «клана». Набиралась огромная по тем временам для нас сумма (билет в кинотеатр на утренний сеанс стоил 1 руб.). В студенческие и аспирантские годы сыр и твердокопченая колбаса были главными деликатесами на празднествах. Многие испытывают ностальгию по так называемому «Брежневскому периоду застоя». Некоторые основания тому есть, особенно если вспомнить, что правление Н.С. Хрущева, его нескончаемые перестройки довели страну «до ручки»: в стране – экспортере хлеба в 1963 – 1964 гг. в продаже не было белого хлеба – булок, не было даже в больницах для язвенников – сам тому свидетель. «Нефтедоллары» начального Брежневского периода заметно улучшили жизнь (конец 1960-х – начало 1970-х гг.). Мы даже возили некоторые деликатесы (вяленую рыбу, качественную колбасу) друзьям в Москву в качестве гостинцев. Однако позднее за конфетами, фруктами, вином, коньяком и основными продуктами ездили в Москву (по случаю привозили также из Прибалтики, Ленинграда, Киева, Одессы, Минска). Там же и «одевались». Но начало «Горбачевской перестройки» было просто ужасным – талоны едва ли не на все необходимое, потом полунцифета для многих после «Павловской денежной реформы» – это все хорошо известно тем, кому за 30.

3. Чика – довольно популярная азартная, доходная или разорительная игра: чертится линия, на середине устанавливается стопка монет – ставка участников игры. Ударами биты в виде диска диаметром 5 – 7 см нужно было опрокинуть монеты. Начинал тот участник игры, чья бита после броска с определенного расстояния оказывалась ближе к этой линии за стопкой монет. Ударами биты игрок должен был опрокинуть монеты в стопке. Если это не удавалось – право удара переходило к другому игроку, чья бита располагалась у черты ближе биты предыдущего участника. Идеальный случай – попадание битой в стопку и опрокидывание всех монет одновременно. Играли до «победного», пока все деньги не переключаются к одному из участников, или по договоренности. Досрочный выход из игры успешного игрока пресекали. Была популярной и другая игра «на интерес» – «об стенку». Для этого нужны были лишь ровный пол размером примерно 2 на 2 м да такая же ровная стена. Один игрок ударял ребром монету об стенку, а другой участник должен был сделать то же самое таким образом, чтобы место падения второй монеты оказалось как можно ближе к тому месту, где уже лежала монета первого игрока. Если размах пальцев кисти позволял коснуться монет, то второй игрок ее забирал себе и продолжал игру первым. В эту игру можно было

играть где угодно и прерывать игру в любой момент, а потому этим развлекались на школьных переменах в коридорах. Еще более демократичной игрой была игра в «махнушку». Изготавливали махнушку так. Из старых меховых изделий вырезали кусочек меха лучше с длинным ворсом и площадкой кожи размером примерно 2 на 2 см. На кожу с обратной стороны прикрепляли небольшой кусочек свинца. Все это для стабилизации ее полета. А далее различными частями стопы старались подбить махнушку вверх. Это была чисто спортивная игра. Побеждал тот, кто набивал наибольшее число ударов до того, как махнушка упадет на землю. Но больше поощрялось «циркачество» – чередование ударов различными сторонами стопы, смена бьющей ноги, ударять так, чтобы махнушка взлетала как можно выше и т.д. Примерно так развлекаются футболисты на публике перед игрой при разминке. Во всех этих забавах я был весьма удачлив и редко проигрывал. Надо сказать, что это были весьма полезные занятия для обретения важных навыков (глазомер, сила и точность ударов, хладнокровие и т.д.) и мы достаточно упорно тренировались. Все это, конечно, было на ранних этапах учебы в школе.

4. Школа и мои приключения. Мой характер доставлял мне много проблем в школе. Еще в начальных классах меня выгнали (исключать не имели права) из школы за то, что я на виду у всего класса и классного руководителя примерно наказал своего обидчика за оскорбление (он за что-то при всех меня обозвал «татарчонок – поросенок»). Весь класс был на моей стороне. Может быть, поэтому довольно быстро меня вернули в школу. Тем более что драки были обидным делом. Когда я учился в г. Бендеры, в Молдавии, кажется в 6 классе, я сам ушел из школы в знак протеста. Шла кампания за внешний вид учащихся и всех школьников – ребят, естественно, стригли принудительно под «бобрик». Я до последнего сопротивлялся, но однажды меня изловил физрук, хороший, между прочим, преподаватель был, вместе с другими преподавателями привязал к стулу и в назидание всем меня постригли наголо. Такого надругательства «над личностью» я, конечно, стерпеть не мог и сбежал из школы. Вернулся я в школу, когда волосы отрасли. Но ко мне больше не приставали. Прозвище «китайский император», которое мне дали одноклассники, прилипло надолго, пока я не покинул школу в связи с переездом отца.

Из ряда вон выходящее событие случилось со мной, когда я учился в советской школе № 26 в Венгрии. Преподавательница математики ошибалась едва ли не на каждом уроке, и на одном из них

в ответ на замечание в мой адрес я сказал: «А Вы могли бы и лучше готовиться к урокам». Расправа последовала незамедлительно – меня тут же выгнали из школы. Я чувствовал себя героем – страдальцем. Одноклассники приносили задания. Конфликт разрешился странным образом – директор школы через несколько дней сам пришел за мной. Может быть потому, что, по сути, я был прав, а «качать права» ему не позволяло служебное положение отца, которому я «как на духу» все рассказал в тот же день. Отец никогда не оказывал на меня давление, может быть потому, что, будучи пятиклассником (это случилось в г. Бендеры, Молдавия), я ушел из дома после того, как он ударил меня, как я полагал, незаслуженно. А дело было так: я вернулся домой за полночь и на вопрос: «Где пропадал», – ответил: «Искали металлолом». Мы действительно его искали ночью, так как днем никто не позволил бы нам разгуливать на железнодорожной станции – единственном месте в городе где, по нашему разумению, нас ожидал успех. Там мы потом и собирали металлолом. Недовольство преподаванием тех или иных предметов в школе во мне сидело, видимо, глубоко. Я был близок к очередному такому шагу на уроке химии, в Казани, когда оканчивал школу. Преподавательница химии сильно «давила на психику» – уж очень властная была женщина, но предметом, как мне казалось, владела слабо. Я ее терпел, поскольку был еще новичком в школе и уже имел печальный опыт. Но все же сорвался на уроке психологии. Учительница частенько ошибалась и на очередное мое возражение обозвала меня «гибридом», имея в виду мою смешанную национальность. Стерпеть такое было выше моих сил. Я порвал тетрадь, бросил учительнице на стол и покинул класс. Урок был сорван, поскольку все ученики последовали за мной. Это случилось в выпускном классе. У меня уже был большой авторитет как спортсмена, к тому же почти все в классе консультировались со мной по физике и математике. Ситуацию разрядил наш мудрейший директор Иосиф Маркович Найшулер. Учительница прилюдно извинилась, уроки продолжились, словно ничего и не было. Получил я свою заслуженную «пятерку» и золотую медаль. Все это отложилось в памяти надолго. Настолько, что у меня появляется раздражение, когда студенты на лекции держат перед собой учебник, словно проверяют меня. Эту часть воспоминаний, наверно, не следовало бы читать моим детям, внукам и ученикам. Но на протяжении жизни каждый в ней оказывается и в роли ученика, и в роли учителя. И из нее надо извлекать уроки. Сказать, что во время учебы в университете все было гладко, было бы нечестно. Но это уже другая история.

5. О событиях в Венгрии. Вначале это были мирные демонстрации, организованные оппозицией, недовольной экономической политикой правительства, в ходе которой «идейные вдохновители» спровоцировали кровавые вооруженные столкновения. Мятеж был жестоко подавлен советскими войсками, расквартированными в Венгрии (отец мой был их непосредственным участником). О том, что все очень серьезно, я узнал из случайно подслушанного ответа посыльного отцу: на вопрос: «Какая тревога?» – ответ был: «Боевая». Это было 22 октября 1956 г., где-то около 10 часов вечера в первый день мятежа. После этого разговора отца я увидел лишь летом 1957 года. Эти события положили начало процессу развала социалистического лагеря, возникшего после окончания ВОВ (выступление оппозиции в Польше 1957 г., также подавленное нашими войсками, аналогичные выступления оппозиции в Чехословакии и ввод с той же целью советских частей в Прагу в 1968 г. и т.д.).

6. Репетиторство и тогда было весьма распространено, несмотря на то что подготовка в школах была на высоком уровне. Тому множество вполне объективных причин и не только та, которую столь часто озвучивают чиновники разных уровней и под которой они понимают коррупцию в учительской среде. Этим весьма доходным делом занимался и я, не имея никакого отношения к школам, в которых обучались мои подопечные. Большею частью, это были дети весьма влиятельных людей и для них не существовало никакой проблемы с поступлением их детей в любой вуз г. Казани. Они, попросту говоря, готовили их и к последующей учебе. Оплата репетиторского часа в зависимости от квалификации превышала и сейчас может превышать на порядок почасовую оплату труда в школе и вузе. Но к коррупции в вузовской среде в определенной степени это относилось: зачастую репетиторы или их друзья-приятели работали в составе приемных комиссий. С введением системы ЕГЭ репетиторство стало неизбежным спутником системы российского образования, и коррупция реальная спустилась на нижний уровень системы образования, чему прямым подтверждением является существенное расхождение официальных данных по ЕГЭ с результатами нашей независимой экспертизы.

7. Футбол. Пожалуй, это был единственный вид спорта, доступный для нашего поколения. Для этого ничего не требовалось – пустырей было множество. Вместо штанги использовали одежду, которую

снимали с себя перед игрой. И нужно было иметь что-то наподобие мяча. У кого не было обуви, играли босиком. По ногам старались не бить. Мы самозабвенно гоняли мяч дотемна. Но то, что я увидел в Венгрии, меня поразило. Множество футбольных полей и площадок для игр. Никогда не пустующих. Зимний и летний бассейны в маленьком городишке под Будапештом (правда, открытых водоемов вблизи города не было). Я впервые увидел, как играют в футбол, касаясь мяча только головой (футбол ли уже?) – этим забавлялись и взрослые, и дети на многочисленных лужайках на территории летнего бассейна. Культ футбола просматривался на каждом шагу. Это не удивительно – сборная Венгрии была одной из лучших команд мира, вице-чемпионом мира 1954 года, и мы с отцом не пропускали ни одной игры с ее участием, когда они проходили в Будапеште. Ожидалось, что сборная Венгрии станет чемпионом. Она вела в счете в финальной игре 2:0, но проиграла со счетом 2:3 хозяевам чемпионата – сборной Германии. Ходили слухи о договорном матче, игроки возвращались домой без полагающегося по такому случаю торжественного приема – столь велико было разочарование болельщиков (и всей нации) и связанные с этим опасения возможных акций с их стороны. Наши матчи со сверстниками – венгерскими школьниками – были регулярными и с подтекстом «русские против венгров». Но для меня это было не только времяпровождение. Я тренировался в команде войсковой части, в которой служил отец, – одной из лучших команд «оккупационных войск», дислоцированных в Венгрии. Выходил на игры, но по малолетству лишь ненадолго, и отец был моим главным болельщиком. В молодости, до войны, в период учебы в Ленинграде он занимался футболом весьма успешно. По возвращении в Казань я случайно оказался в тренировочном составе казанской команды «Искра» (предшественницы нынешнего «Рубина») и иногда меня выпускали на поле в играх дублирующих команд (вообще-то заприметили на районной школьной спартакиаде и пригласили). Надо сказать, это сильно мешало учебе. Пора было делать выбор. Разрешилось все само собой. В «Буревестнике» – студенческом спортобществе – футбол не культивировался, а быть студентом и выступать под флагом другого общества («Труд») было весьма проблематично. К тому же преследовали травмы – я был значительно моложе своих партнеров и не выдерживал жесткой и, зачастую, грубой игры. Серьезного влечения к другим видам спорта у меня не было, хотя я имел изрядное количество спортивных разрядов по разным видам спорта и показывал приличные результаты. А

потому спорт остался для удовольствия и как общественная работа на долгое время.

8. Международная летняя школа АМПЕРЕ (AMPERE SUMMER SCHOOL) – один из весьма представительных международных научных форумов, которые проводятся международной организацией «The Groupement AMPERE», таких, как Congress AMPERE, Colloque AMPERE, EUROMAR EENC и другие. Название AMPERE – аббревиатура полного названия группы «Atoms and Molecules by Radio-Electric Studies» – «Радио-электрические исследования атомов и молекул». Но, зачастую, это название ошибочно связывают с фамилией А. Ампера – одного из основоположников электродинамики (закон Ампера, единица электрического тока – ампер). Конгресс АМПЕРЕ проводится под названием Congress AMPERE on Magnetic Resonance, в то время как тематика других научных встреч более узкая и они посвящены определенным областям применения магнитного резонанса. Иногда эти мероприятия проводятся совместно или с участием международного общества по магнитному резонансу (ISMAR), например, EENC-AMPERE, ISMAR-AMPERE. В нашей стране конгресс АМПЕРЕ проводился только один раз, в 1994 г. в Казани с более широким названием «Магнитный резонанс и родственные явления».

9. Международная летняя школа АМПЕРЕ (IX-AMPERE SUMMER SCHOOL) в СССР проводилась только один раз (в Новосибирске, в 1987 г.). Эта школа была наиболее представительным научным форумом в области магнитного резонанса из числа тех, которые были организованы у нас в стране со времени проведения в Казани в 1969 г. Юбилейной конференции, посвященной 25-летию открытия ЭПР. В работе конференции 1969 г. принимали участие: Е.К. Завойский, С.А. Альтшулер, лауреат Нобелевской премии А. Кастлер, А. Абрагам, К. Джефрис, К. Гортер, А.А. Блюменфельд, К.А. Валиев, В.Л. Гольданский, Л.Л. Декабрун, П.М. Бородин, А.Г. Лундин, В.Ф. Быстров – один из будущих лидеров отечественной ЯМР спектроскопии, и др. Из известных зарубежных спектроскопистов ЯМР были Дж. Финей, соавтор фундаментального труда в 2-х томах [14б] и соредатор весьма популярного сборника «Progress in NMR Spectroscopy», и Эрик Муни (Mooney E.) – редактор ежегодника «Annual Reports NMR Spectroscopy».

Представительство той летней школы было исключительно высоким – достаточно взглянуть на список участников: будущий

лауреат Нобелевской премии Р. Эрнст (Швейцария); профессор Колледж де Франсе А. Абрагам – один из крупнейших специалистов в области физики молекулярного магнетизма, в частности ядерного, и физики твердого тела, автор двух открытий (ядерного ферромагнетизма (1970) и ядерной прецессии нейтронов (1971)) и, по мнению многих, незаслуженно обойденный вниманием Нобелевского комитета; А. Леше, профессор Лейпцигского университета – автор фундаментальной монографии по ядерному магнитному резонансу «Kerninduktion» («Ядерная индукция») (1957), опубликованной в русском переводе в 1963 г. под редакцией П.М. Бородин – лидера Ленинградской школы ЯМР, который также был участником школы; преемник А. Леше профессор Д. Пфайфер; профессор Калифорнийского университета (Беркли) Е. Хан – автор известного любому специалисту ЯМР метода спинового эха, профессор Уэльского университета Э. Эндрю – автор метода ЯМР с вращением под «магическим углом» и первой (1955) монографии по ЯМР «Nuclear Magnetic Resonance» (в русском переводе «Ядерный Магнитный резонанс», 1957) и др. Чем было обусловлено столь широкое представительство зарубежных ученых? Возможный ответ заключен в одной фразе, которую произнес А. Абрагам во время своего блестящего доклада, начав его на русском, продолжив на короткое время на французском и завершив его на английском языке. Дословно она в памяти, конечно, не сохранилась, а звучала приметно так: «Я счел возможным приехать в Россию во второй раз, после 1969 г., потому что в России происходят демократические преобразования». Наверно, следует напомнить читателю о подавлении нашими войсками первых попыток демократических преобразований в Венгрии (1956), Польше (1957) и Чехословакии (1968), чтобы понять мотивы для такого рода публичных высказываний. Из числа ведущих отечественных ученых старшего поколения в области магнитного резонанса, кроме П.М. Бородин, были профессор МФТИ Г.В. Скроцкий – основатель и бессменный руководитель наших «Школ по магнитному резонансу», Э.Т. Липпмаа, Ю.С. Константинов, Г.М. Жидомиров и др. Второе поколение специалистов магнитного резонанса (точнее ЯМР) представляли Р.З. Сагдеев (организатор Школы), В.Ф. Быстров, Ю.А. Устынюк, А.В. Кессених, Н.М. Сергеев и др.

Атмосфера на Школе была непринужденной, независимо от статуса все общались довольно свободно. Да и я уже не был новичком в ЯМР – доктор наук, к тому же заведующий кафедрой. Не воспользоваться случаем пообщаться с теми, по чьим книгам и

статьям мы познавали магнитный резонанс, было бы непростительно. Помог раскрепоститься и забавный случай, кажется во время обеда, в один из первых дней. За одним столом оказались я и мои опекуны по докторской диссертации – Ю.А. Устынюк, Л.П. Олехнович и Н.М. Сергеев. Со времени получения утверждения из ВАК мы еще не встречались и, естественно, полагалось это событие отметить. Но был разгар борьбы с алкоголем (алкоголизмом), ни вина, ни водки нигде не продавали (только на поминки по справке), а в ресторане алкоголь не предлагали. Посоветовавшись с друзьями-товарищами, я попросил официанта принести бутылку водки. Он без возражений принес. Я окинул взором зал и увидел, что за нами внимательно наблюдают соседи. Одной бутылки, естественно, не хватило. Заказали вторую. И тут не выдержали американцы, Е. Хан и компания – они сидели за соседним столиком. Они, а потом и остальные, последовали нашему примеру. Оказывается, никакого запрета не существовало (а потому и не было последствий), а было как у персонажа в рассказе А.П. Чехова «Человек в футляре» Беликова: «Как бы чего не вышло». Но на официальном банкете, который проводили уже в ресторане в самом Новосибирске (Школа проходила в Академгородке), подавали только вино, да и то в ограниченном количестве. Там я и подошел к Э. Эндрю, представился и признался в том, что азы ЯМР постигал по его книге (с его автографом). В ней в качестве Приложения было дано решение системы уравнений Блоха, которые преобразуются в систему уравнений для описания процессов химического обмена путем простого включения членов, соответствующих переносу намагниченности из одного магнитного окружения в другое (такой подход был предложен Х. Мак-Коннеллом (Н.М. McConnell) в 1958 г.). Это его растрогало – он полез в карман пиджака, достал открытку с видами университета Флориды в Глэйнсвилле, где он работал в то время, и подарил ее мне с автографом. На мой вопрос, почему он эмигрировал в США, ответ звучал так: «Я хотел бы еще поработать, но законы Великобритании не позволяют это делать». Разговор был в 1988 году, ему было уже за 70. На эту же тему и в те же дни состоялся разговор с А. Абрагамом, с которым довольно случайно несколько раз довелось беседовать. Еще в 1969 году я заметил, что А. Абрагама сильно раздражали просьбы поставить автограф на его книге «Ядерный магнетизм» (The Principles of Nuclear Magnetism) – своеобразной библии для всех физиков, кто работал в области ЯМР в твердом теле. Тогда попросить его об этом я не решился и на сей раз чистосердечно в том признался, сказав, что «это было в дни защиты моей кандидатской диссертации, но случилось так, что вторая встреча

почти совпала с защитой докторской диссертации, и я хотел бы оставить память об этой встрече». Ответ был краток: «Ну, уж когда Вы станете академиком, мы точно не встретимся. Мне 70 лет и я должен оставить работу». В то время он был директором Комиссариата по атомной энергии Франции. Я спросил: «А чем же будете заниматься?» – «Переводить Достоевского на французский», – был ответ. Под рукой были только тезисы докладов и он, улыбаясь, надписал: «To Professor Aganov in memory of a very pleasant meeting» (профессору Аганову в память об очень приятной встрече).

10. Таунс (Ch.N. Towns), проф. Массачусетского технологического института и проф. Н.Г. Басов, проф. А.М. Прохоров – лауреаты Нобелевской премии по физике (1964) за фундаментальные работы в области квантовой электроники, которые привели к созданию генераторов и усилителей, основанных на принципе мазеров и лазеров. Впоследствии Н.Г. Басов – акад. АН СССР (1966), директор (с 1973) Физического института АН СССР, а А.М. Прохоров акад. АН СССР (1966), директор Института общей физики АН СССР.

11. С Николаем Геннадьевичем Басовым я познакомился на съезде российских физиков-преподавателей «Физическое образование в XXI веке» в 2000 г. Сопредседателями съезда были ректор МГУ В.А. Садовничий и министр образования РФ В.М. Филиппов. Я оказался в составе оргкомитета. На съезде были представлены следующие основные направления: стратегия развития физического образования в средней и высшей школе; университеты как региональные центры физического образования; новейшие достижения науки и техники и образование; современные технологии физического образования; гуманитарное образование как составная часть физического образования; подготовка педагогических кадров для высшей и средней школы. Однако в центре внимания оказались вопросы реформы средней школы, в том числе и введение 12-летнего обучения. Жесткой критике их подверг Н.Г. Басов. Не оставили его в одиночестве и мы, несколько деканов. В перерыве мы с Н.Г. Басовым оживленно обсуждали эту тему и возможную формулировку решения съезда. Предстояло публичное обсуждение отдельных пунктов. Проблемы школы мне хорошо известны. Я был достаточно эмоционален и не сильно стеснялся в выражениях в ходе дискуссии, чем, вероятно, насторожил организаторов съезда, и меня попросили быть «помягче» в формулировках при обсуждении проекта решения в присутствии министра. Тем не менее в дальнейшем 12-летка не была

введена. Участие Н.Г. Басова в работе съезда не было случайным. Еще в 1963 году вместе с проф. Ю.А. Быковским была образована кафедра физики твердого тела и квантовой радиофизики. Она явилась базой для организации в 1971 году под их руководством Специального факультета физики (ныне Высшей школы физиков им. Н.Г. Басова МИФИ-ФИАН) для целевой подготовки научных и педагогических кадров высшей квалификации по новейшим направлениям современной науки и техники. В 2008 г. была образована новая кафедра МИФИ «Физика твердого тела и наносистем» путем слияния двух базовых кафедр: «Физика твёрдого тела и квантовая радиофизика» и «Сверхпроводимость и физика наноструктур».

12. Первую попытку выезда на стажировку я предпринял в 1964 г. будучи аспирантом. Местом стажировки была выбрана Великобритания – там в области химических приложений спектроскопии ЯМР работали группы Е.А. Ричардса (E.A. Richards) и Р.К. Харриса (R.K. Harris), в последующем редактора издания «Nuclear Magnetic Resonance. A Special Periodical Reports», посвященного ДЯМР. Но пришел отказ под предлогом, что Е.А. Ричардс уже не работает в Великобритании. Вторую попытку я предпринял в 1973 г. Прошел, как я считал успешно, выездную комиссию в нашем Министерстве. Нас представлял проф. Б.И. Кочелаев. После двух предварительных экзаменов – по английскому языку и, как сегодня назвали бы, по обществоведению (государственное устройство страны пребывания, политические партии и т.п.) – состоялось собеседование на комиссии по мотивам поездки. Задавали вопросы типа: «А почему Вы не состоите в КПСС?» и т.п. Из нас десятирых выехал тогда только начальник НИЧ университета В.Г. Винтер – по роду службы постоянно бывавший в Министерстве и хорошо знавший тамошние порядки. Он мне дал ряд «ценных указаний». Но ими я не воспользовался. Справедливости надо сказать, я не очень рвался – у нас в семье ожидалось пополнение – второй ребенок и, к тому же, в самое ближайшее время должен был решиться (и решился) квартирный вопрос. И в этот раз я получил отказ. Но уже без комментариев.

Много лет спустя я узнал, что на этом пути выстраивалась целая система барьеров. Об это мне и поведал сам участник организации этого процесса. Первый барьер – отдел кадров университета. Было негласное распоряжение ректора не «пускать» – как бы чего не вышло (а случалось всякое с теми, кто впервые вырывались на «волю»). Второй барьер – выездная комиссия Обкома партии. Стандартное

требование – благонадежность, и почему-то это связывалось с членством в КПСС. Тогда я не был членом КПСС, но потом вступил, поскольку мне прямо было сказано, что в противном случае о служебном росте придется забыть. Именно так было сказано в парткоме ряду претендентов на заведование кафедрой – моим коллегам на физфаке. Далее, надо было быть семейным, но ни в коем случае не быть в разводе. И, естественно, в медицинской справке должно было быть указано, что реакция Вассермана отрицательная. Сегодня никого это, и не только это, не интересует. Думаю, что вопрос о выезде решался в Казани. Большею частью, за рубеж выезжали москвичи. Провинциалам было сложнее (информацию о возможных командировках придерживали настолько, что претенденты опаздывали с оформлением документов), и, зачастую, требовалась административная поддержка. Старшее поколение, которому удавалось «выскочить» за границу, получало рекомендацию при выезде, что по возвращении они не должны рассказывать о тамошней жизни. Надо сказать, предосторожность была к месту – контраст был настолько разительный, что с некоторыми коллегами в первой поездке в капиталистические страны случалась истерика – сам тому был свидетелем. Удалась бы первая попытка выехать – жизнь могла бы сложиться совсем иначе. Разумеется, зарубежных командировок сроком до месяца было немало, но это все же другое.

13. Спектрометр ЯМР WH-90, фирмы «Брукер», Германия был установлен на биофаке и предназначался для выполнения работ по теме, входившей в перечень, как сегодня принято называть, «Приоритетных направлений научных исследований и технологий». Для обслуживания были приняты на работу вполне квалифицированные инженеры П.П. Чернов и Л.Б. Желтухин. Но не была сформулирована задача ЯМР исследований в биологии, хотя такие исследования в стране развивались весьма интенсивно. Инженеры забавлялись различными игровыми компьютерными программами – в то время это было экзотикой, но научные исследования не проводились. А потому через год встал вопрос о том, чтобы передать прибор в другую лабораторию для эффективного использования. Желających заполучить прибор было много, но противостоять авторитету Б.А. Арбузова никто не мог. Я настоял на том, чтобы прибор переставили на химический факультет. Этот прибор, как и все ЯМР спектрометры фирмы «Брукер» последующих поколений, более подходил для экспериментаторов, поскольку позволял расширить его функциональные возможности, что

затруднительно или невозможно в принципе сделать на приборах фирмы «Вариан» (модификации допускались на спектрометрах первого поколения, но потом это стало невозможным технологически). Мы достаточно быстро адаптировали его для проведения экспериментов при экстремальных условиях (предельно низкие для растворов температуры (до 110К), ЯМР в газовой фазе и т.д.) с целью расширения возможностей Динамической ЯМР спектроскопии. В дальнейшем прибор был модифицирован под разные эксперименты, длительное время использовался весьма активно и был выведен из эксплуатации в рабочем состоянии как морально устаревший. В те же годы НИХИ им. Бутлерова закупил для рутинных исследований ЯМР спектрометр Tesla-60 (Чехословакия) но, учитывая историю со спектрометром ЯМР WH-90, Б.А. Арбузов изначально распорядился установить его на химическом факультете. Спектрометр был настолько плох, что потребовалась его реконструкция сразу же после условной приемки прибора. Его рабочее состояние поддерживалось исключительно усилиями А.И. Хаярова. Маленькая ремарка. При полном понимании необходимости ЯМР для химических исследований никто не пожелал выделить под спектрометры помещения – а возможности были. И этим занимался я, преподаватель физфака. При поддержке моего друга Р.Ш. Сафина, проректора университета по АХР, и несопротивлению химиков (а чего им оставалось делать) совершенно неприспособленные для научных целей помещения химического корпуса были трансформированы в научные лаборатории. Резюме: прежде чем покупать прибор по сложности уровня ЯМР спектрометра, надо занять постановщика ЯМР задач, и, следом, инженера по эксплуатации и постановке экспериментов. Известно, что, как правило, используется лишь 20 % возможностей, заложенных в современных приборах. Потому и простаивает повсеместно дорогостоящее оборудование, или оно используется для рутинных измерений.

14. В течение длительного времени на кафедре общей физики доминировала учебная и научно-методическая работа. Неоднократно предпринимавшиеся администрацией университета попытки поднять научную работу до уровня выпускающих кафедр путем приглашения специалистов со стороны успеха не имели. Часть преподавателей, пришедших со специализированных кафедр, продолжали вести научную работу в тех же коллективах. А собственная научная тематика кафедры разрабатывалась ограниченным числом

преподавателей, да и то в русле практических приложений. Были и объективные трудности: большая учебная нагрузка и отсутствие должной экспериментальной базы. В достаточно короткий срок было сформировано несколько научных групп, приобретено необходимое оборудование, произведено радикальное перераспределение учебной нагрузки в пользу тех, кто принял обязательства по выполнению докторских диссертаций. Результаты сказались быстро – уже через 10 лет кафедра вошла в число лидирующих на факультете и в университете. Сегодня на кафедре уже 8 профессоров, докторов наук (из 25 преподавателей, а до этого не было ни одного), в ближайшее время их ряды пополнят еще несколько преподавателей. В то же время кафедра с приходом в 2011 году нового заведующего кафедрой проф. Д.А. Таюрского еще более усилила свою роль как центра учебно-методической работы в регионе и, безусловно, усилит позиции как многопрофильное научное подразделение: сейчас на кафедре четыре успешно работающие научные группы, обеспеченные современным по международным меркам оборудованием.

Ист. и лит.: *Аганов А.В. История физики и физического факультета Казанского университета за 200 лет: 1804-2004 / А.В. Аганов, Н.С. Альтишулер, А.Л. Ларионов, Н.И. Монахова // Исследования по истории физики и механики. 2004. – М.: Наука, 2005. – 434 с.; История физики и астрономии в Казанском университете за 200 лет / отв. ред. А.В. Аганов, М.Х. Салахов; сост. ред. Н.С. Альтишулер. – Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 2007. – 498 с. + илл.*

15. Поездка состоялась осенью 1988 года, когда по договору между университетом и Лейпцигским университетом представилась возможность поработать около месяца в ГДР. Здесь состоялась неожиданная встреча с Д. Пфайфером. В самом Лейпцигском университете прямых научных интересов у меня не было, но таковые были в других университетах. Собственно, поэтому я и поехал. Это была первая деловая и, как оказалось, очень полезная и поучительная поездка. В первую очередь, в части содержания образовательных программ, организации физического практикума (тут было, что перенять мне, еще не опытному заведующему кафедрой общей физики). Д. Пфайфер был деканом физического отделения (факультета, департамента, точно не помню) и официально принимал меня он, а не заведующий лабораторией ЯМР. Поэтому несколько раз мы обсуждали учебные вопросы, в частности, возможность и целесообразность изложения физики в духе Фейнмановских лекций по физике, т.е. не разделяя физику на курсы общей и теоретической

физики. Он был явный сторонник такого способа изложения. Но вынужден был согласиться со мной, что дальше курса «Механика» никто не продвинулся (такой опыт был и у нас, в Новосибирском университете) и лектора должны быть очень высокого уровня, коих, по сути, нет ни у них, ни у нас. Лаборатория ЯМР высокого разрешения была на химическом факультете, известных специалистов в области ДЯМР там не было, но меня удивило то обстоятельство, что у них была полная база публикаций едва ли не на всех известных ДЯМР специалистов (у нас тогда и персональных компьютеров не было.) Но они помогли мне связаться и организовать встречу с нужными специалистами из других университетов ГДР. Прежде всего, с Эриком Клейнпетером, который тогда работал в университете в г. Галле фактически по той же тематике, что и я (в статьях мы ссылались друг на друга) и Адольфом Жунке из университета им. Гумбольдта, с которым я был знаком ранее – он бывал до этого в лаборатории Ю.Ю. Самитова. Мне организовали посещение всех лабораторий ЯМР в Восточном секторе Берлина, после чего целесообразность приобретения лучшего на то время универсального (для наблюдения спектров высокого разрешения в жидкостях и твердых телах) ЯМР спектрометра MSL-300 фирмы «Брукер» была поставлена под сомнение. Удалось познакомиться с бытом (стажеры, как правило, живут на квартирах – это значительно дешевле) и традициями, в том числе застольем, обычной немецкой семьи, со студенческим досугом. Все советы «бывалых» вылетели из головы при первом же визите в гости – расслабился: там не принято, как у нас, обильно выпивать и столь же обильно закусывать. Подают столько, чтобы быть сытым (много ли надо?), аперитив – рюмочку корна (водки), спасибо, и дальше уходим попивать крепкое в другую комнату, но уже без закуски. Так же и в студенческом клубе, куда с трудом меня провели. Выпивки много (в основном пива), а закуски нет, а потому и пить особо не хочется. Между прочим, для здоровья очень хорошо. Однако должен заметить, домой в гости приглашать не принято и не только в Германии – исключение для очень близких людей.

16. В те времена в стоимость прибора входило обучение в специальных демонстрационных лабораториях фирмы производителя. Так мы с В.В. Клочковым оказались в г. Дармштадте, где располагалась такая лаборатория фирмы «Вариан» (США). (В последующие годы, как потенциальный заказчик и «не последний человек» в ЯМР сообществе, я неоднократно приезжал туда по их

приглашению для постановки экспериментов.) Кормили и поили нас «на убой» (за наши же деньги, но более опытные коллеги, как потом выяснилось, брали командировочными и жили скромно, чтобы привезти домой деньги – порядка 2000 марок (тысяча евро) за пару недель – по тем временам огромные деньги, на них можно было купить «Жигули» с гаражом). После того, как мы посетили все рестораны города, нас вывезли для разнообразия во Франкфурт-на-Майне. В разгар ужина в ресторане, я попросил организаторов отвезти на знаменитую улицу Красных фонарей – Кайзерштрассе, упиравшуюся в здание ж.д. вокзала на «ночную экскурсию», заявив, что вполне сыт, но готов всех угостить по возвращении в гостиницу водкой и черной икрой. Они согласились, но без особого энтузиазма (и на то были основания, как потом выяснилось). Вообще-то, они уступили давлению компании из таких как я стажеров из разных стран, после того как я аргументировал свою просьбу желанием познать что-то новое о скрытой для нас стороне жизни капиталистических стран, дабы потом рассказать своим студентам (чего я, разумеется, не собирался делать). Дело было в 1990 году, первые годы перестройки, еще только распахнулись, и весьма широко, двери на Запад. Эта поездка оказалась весьма полезной в профессиональном плане, к тому же помогла несколько раскрепоститься, и в дальнейшем поездки последовали одна за другой по разным поводам и в разные страны.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А**
Абдулнасыров А.И. 29, 97, 225, 227, 228
Абрагам А. 96, 100, 337-339
Аганов А.А. 263
Аганова Агата А. 263
Аганова Арина А. 263
Аганов Альберт 263
Аганов В.А. 262
Аганов В.С. 99, 260
Аганова Оксана 131, 263
Аганов Р.В. 17, 261, 262
Аганова (Мильмухаметова) Т.А. 118, 261
Айххофф Б. 111, 117, 218, 219, 287
Айххофф У. 117, 218, 219, 287
Акаев А. 251
Алеев В.Б. 99
Альтшулер Н.С. 289, 328, 344
Альтшулер С.А. 7-9, 34, 96, 223, 225, 238, 242, 247, 288, 289, 291, 292, 296, 300, 301, 306, 311, 337
Альтшулер Т.С. 242
Аминов Л.К. 95, 246
Аминова Р.М. 9, 13, 42, 95, 97, 103, 105, 115, 125, 127, 133, 146, 147, 149, 225, 227, 230, 232, 234, 254, 296, 321
Анаников В.П. 115
Анисимов Н.В. 238
Антипин А.А. 243
Антипин И.С. 105
Антоновский В.Л. 107
Арбузов А.Е. 30, 95, 103, 104, 139, 162, 289, 297, 302, 305, 314, 320
Арбузов Б.А. 6, 18, 30, 32, 35, 40, 43, 44, 96, 97, 107, 134, 145, 225, 226, 229-231, 233, 237, 238, 242, 254, 289, 290, 297, 298, 304, 305, 314, 320, 342, 343
Арсеньев А.С. 137, 222, 290, 296
Афонин А.В. 115
- Б**
Баландина А.А. 104, 128
Басов Н.Г. 340, 341
Баталова А.А. 120
Бахтияров С.С. 99
Башкиров Ш.Ш. 34, 291
Беднорц Г. 310
Белов А. 220-222
Белов Ю.В. 234
Берг Л.Г. 29, 30
Берия Л.П. 8, 291, 292
Бикеев Ш.С. 231, 232
Бикмуллин А.Л. 118
Бинш Г. 45, 53, 54
Блинц Р. 322
Блох Ф. (F. Bloch) 8, 50, 331, 339
Блохин Д.С. 127
Блумберген Н. (N. Bloembergen) 172, 330
Блюменфельд А.А. 337
Богатский А.В. 35, 233, 292, 293
Бондарь А.М. 115
Бор Н. 248
Борисенко Н.И. 47, 100, 293
Борисов Е.В. 115
Борисова Н.Е. 115
Бородин П.М. 113, 115, 137, 294, 295, 323, 324, 337, 338
Бородкин Г.С. 221, 223
Боснер Бай А. (A. Bothner-By) 106
Брежнев Л.И. 253
Бучаченко А.Л. 316
Быковский Ю.А. 341

Быстров В.Ф. 98, 137, 227, 290, 295, 296, 324, 337, 338

В

Валиев К.А. 113, 123, 296, 297, 337

Варан Б. (Warain Bernar) 121

Вафина Р.М. 115, 127

Варшалович Д.А. 327

Верещагин А.Н. 30, 225, 297

Визель А.О. 289

Виноградов Л.И. 3, 31, 36, 139, 228

Винокуров В.М. 30

Владимирский К.В. 136

Волощук А.М. 112

Волькенштейн М.В. 319

Воронов В.К. 115

Вютрих К. (Kurt Wüthrich) 331

Г

Габяши С. 317

Гадиев Т.А. 102

Галимов М.М. 41

Галиуллина Н.Ф. 13, 115, 120, 127

Галиуллина Л.Ф. 127

Галкин В.И. 116, 121

Гареев Р.Д. 40, 42, 45

Гарипов Р.Р. 108

Гарифьянов И.С. 302

Гафуров И.Р. 126, 130-132, 258, 298, 299

Гвоздовер С.Д. 137, 299, 300

Гинзбург В.Л. 301

Глориезов И.П. 326

Гольданский В.Л. 337

Гольдфарб Э. 139

Гортер К. 94, 337

Готлиб Ю.Я. 319

Грень А.И. 233

Гречишкин В.С. 324

Грисингер Х. (Cristian Griesinger) 218, 219, 221, 222

Гришин Е.В. 295

Гришин Ю. 326

Грунин Ю.Б. 112

Гуревич А.З. 115, 220

Гусаков Г.М. 158

Д

Данилова О.И. 97, 230, 232

Декабрун Л.Л. 34, 98, 137, 227, 235, 244, 245, 295, 324, 337

Е

Егорочкин А.Н. 233

Ельцин Б.Н. 252, 254

Еремин М.В. 112

Ефимов С.В. 127

Ж

Жданов Ю.А. 308, 313, 314

Желтухин Л.Б. 141, 342

Жеру И.И. 122

Жидомиров Г.М. 338

Жуков Д.Г. 120

З

Забиоров Н.Г. 106

Завойская Н.Е. 122

Завойский Е.К. 8, 9, 96, 99, 112, 113, 119, 122, 123, 258, 292, 297, 300, 301, 303, 320, 329, 337

Закирова (Верман) Г.К. 115

Замков В.А. 287

Замов Н.К. 114, 116

Зарипов М.М. 8, 18, 19, 24, 40, 96, 99, 244, 301, 331

Зарифов А.З. 17

Захаров А.В. 107

Захаров Ю.А. 121

Зинин В.Н. 97, 229

Зобова Н.Н. 43, 104
Зубков С.М. 115
Зыкова Т.В. 95, 138, 225, 228, 231
Зябликова Т.А. 115, 230, 232

И

Ибрагимов Х. 317
Ибраимов Д.И. 225, 231
Иванов В.А. 238
Иванов В.Т. 295
Ильясов А.В. 22, 103, 110, 115, 301
Ильясов К.А. 9, 102, 103, 161
Ильясов Н.А. 115
Исаева З.Г. 145, 229, 289
Исхаков К.Ш. 114, 256, 302
Ихсанов Р.Н. 231, 232

К

Калабин Г.А. 115
Камалов Г.Л. 233
Капица П.Л. 292
Капцов Н.А. 300
Каратаева Ф.Х. 97, 106, 115, 127, 222, 230, 232
Каргин Ю.М. 107
Кастлер А. 96, 337
Катаев Е.Г. 298
Качала В.В. 115
Кессених А.В. 110, 115, 141, 222, 296, 303, 307, 338
Клейман Ю.Л. 34, 234
Клейнпетер Э. 345
Климовицкий Е.Н. 44, 304
Клочков А.В. 104
Клочков В.В. 3, 9, 44, 45, 48, 97, 102-105, 107, 115, 125, 127, 133, 141, 158, 222, 231, 232, 247, 254, 345
Когогин С.А. 114, 304
Козлов А.В. 104, 121, 128

Козырев Б.М. 288, 300
Колодин М.А. 99
Кольцов А.И. 46, 47
Коно К. 132
Коновалов А.И. 96, 104, 115, 225, 231, 253, 254, 305
Коновалова О.А. 120
Коноплев Ю.Г. 114, 116, 219, 255, 305
Константинов Ю.С. 338
Константиновский Л. 100
Конькин А.Л. 107, 108
Корнилов М.Ю. 115
Королева О.А. 130
Косарев М.П. 93
Котов Н.В. 120
Котэ Герд (Kothe Gerd) 122
Кочелаев Б.И. 8, 122, 306, 310, 341
Кузовкин А.Н. 97
Кульневич В.Г. 233
Курамшин И.Я. 41
Курчатов И.В. 292, 300, 316

Л

Ланцов В.М. 250
Латфуллин И.А. 13, 108
Латыпов Ш.К. 9, 13, 103, 104, 125, 128, 133, 259
Ле Миоте А.Р.П. 121, 124, 309
Леонтович М.А. 316
Леушин А.М. 243
Леше А. 338
Липпмаа Э.Т. 34, 38, 142, 244, 307, 338
Литвин А.Л. 17
Лифшиц В.Л. 18
Лундин А.Г. 24, 307, 308, 337
Любимов А.Н. 34, 227
Любиц В. 123

М

Маклаков А.И. 8, 34, 244, 254, 298, 308, 322
Малинина Ю.В. 121
Малиновский И.С. 233
Мамаев В.М. 326
Мареев Ю.М. 45
Мартынов Д.Я. 327
Марченко Г.Н. 105
Метшин И.Р. 119, 123
Мильмухаметов А.А. 99
Минкин В.И. 12, 45, 46, 103, 129, 158, 293, 294, 308, 313, 314
Минниханов Р.Н. 126, 131
Миняев Р.М. 103
Миоте М. 124
Молин Ю.Н. 316
Молотов В.М. 291
Муни Э. (E. Mooney) 337
Муратов Р.Ф. 123
Мутина А.Р. 120
Муштари Х.М. 96
Мэнсфилд П. (Peter Mansfield) 331
Мюллер К.А. 112, 310

Н

Назырова А.З. 43, 115
Найшулер И.М. 334
Наметкин С.Н. 313
Насыров С.Р. 116
Насырова В.З. 14, 260, 261
Нафикова (Мусина) А.А. 41, 42, 97, 125, 133, 225, 228-230, 232, 321
Негребецкий В.В. 141, 158
Непримеров Н.Н. 19, 224, 310
Ниворожкин Л.Е. 222
Нигматуллин Р.Р. 309
Нигматуллин Р.Ш. 224
Никитин Е.В. 107, 311, 312

Никитин С.И. 132
Никифоров В.Г. 119
Новиков Д.Т. 304
Нойори Р. 132
Носова В.М. 115
Нужин М.Т. 32, 41, 99, 312, 313

О

Овчинников В.В. 106
Олехнович Л.П. 44, 115, 116, 293, 308, 3131, 314, 339
Остроумов Г.А. 300

П

Панов В.О. 115, 287
Парселл Э.М. (E.M.Pursell) 8, 331
Паули В. 310
Пейк (Pake G.E.) 24, 30
Пименов Г.Г. 30
Подоплелов А.В. 115
Полежаева Н.А. 45
Польшаков В.И. 115
Попов Л.М. 116
Прохоров А.М. 257, 289, 340
Прошин Ю.Н. 122
Пудовик А.Н. 40, 41, 233, 289, 314, 315
Пфайфер Д. 338, 344

Р

Рахматуллин А.И. 103
Рахматуллин И.З. 127
Ревокатов О.П. 287
Резерфорд Э. 248
Ривкин А.И. 8, 9, 315
Ринк П.А. 287
Ричардс Е.А. (E.A. Richards) 341
Романова Н.В. 118
Рот Герхард (Roth Gerhard) 117
Рябков Г.М. 99

- С**
Сагдеев Ренад З. 46, 100, 115, 118, 130, 219, 250, 301, 316, 338
Сагдеев Роальд З. 99, 124, 250, 316, 317, 326
Садовничий В.А. 340
Садыков Р.Х. 115, 141, 229, 231, 232
Садыкова (Самитова) А.Ю. 125, 230, 232
Сайдашев С.З. 14, 317, 318
Салахов М.Х. 116, 121, 123-126, 318, 319, 328, 344
Салихов К.М. 105, 115, 119, 123, 219, 319, 330
Салихов С.Г. 288
Сальников Г.Е. 115
Самитов Ю.Ю. 2, 3, 6-9, 17, 18, 22, 23, 28, 31, 36, 38-40, 42-44, 95-97, 101, 102, 105, 106, 110, 125, 131, 137-139, 146, 157, 224-235, 237-242, 244, 246, 253, 293, 295, 296, 307, 318, 320, 324, 345
Самсонова Н.В. 118
Сафин Р.Ш. 343
Сафиуллин Р.К. 108, 230, 232
Сахибуллин Н.А. 118, 249, 254, 328
Саченков А.В. 305
Селиванов С.И. 115
Сеньковская Е.В. 120
Сергеев Н.М. 2, 11-13, 40, 43, 46, 110, 115, 157, 218, 219, 221-223, 258, 321, 322, 326, 338, 339, 353
Сергеева Н.Д. 115
Силкин И.И. 112, 292
Силкин Н.И. 108, 120, 122, 322
Синицын В.Е. 287
Ситников К.П. 292
Скворцов А.И. 108
Скворцов Н.К. 233
Скирда В.Д. 8, 104, 105, 108, 112, 117, 120, 229, 298, 322, 329
Скрипов Ф.И. 137, 294, 323-325
Скроцкий Г.В. 100, 338
Соломон Дж. (J.Solomon) 172
Соломонов Б.Н. 231, 254
Сталин И.В. 292
Степанов В.Г. 322
Степанянц Г.У. 227
Сузуки Х. 118, 125
Сюняев Р.А. 249
- Т**
Тагиров М.С. 8, 112, 122, 123, 223, 329
Тагиров Р.Б. 40
Тазеева Н.К. 231, 232
Тамао К. 132
Тамм И.Е. 288
Тарасов В.П. 115, 315
Таунс Ч. (Ch.H. Towns) 31, 340
Таюрский Д.А. 108, 125, 132, 310
Толстой П.М. 115
Тоукач В.Ф. 115
Тумашев Г.Г. 312
- У**
Уграк Б. 115
Усачев К.С. 127
Унковский Б.В. 233
Уо Дж. 246
Устынюк Ю.А. 10, 41, 43, 110, 325, 338, 339
Утеев А.К. 93
- Ф**
Файзи М. 317
Файзуллин Ф.Ф. 311
Фасеев К.Ф. 99
Федин Э.И. 287
Федоров В. 249, 250

Фельдман Э.В. 115
Филиппов А.В. 120
Филиппов В.М. 340
Финей Дж. 337
Фишман И.С. 318
Фомин В.М. 250
Фомичев А. 158
Франк-Каменецкий Д.А. 316
Фридман А.М. 7, 118, 249, 251,
326, 327
Фролов В.В. 324
Фурсенко А.А. 130

Х

Хабибуллин Ш.Т. 44, 327, 328
Хайбулов А.И. 114
Хаймович Е. 249, 250
Хайрутдинов Б.И. 102, 115, 259
Хан Е. 338, 339
Хара М. 132
Харламов С.В. 104, 128
Харрис Р.К. (R.K. Harris) 341
Хачатуров А.С. 115
Хаяров А.И. 39, 97, 102, 125, 133,
140, 141, 228, 229, 231, 232, 247,
343
Хенниг Ю. 102, 328, 329
Хрущев Н.С. 253, 332
Хусаинов А.Р. 120

Ц

Царевский С.Л. 249
Цетлин В.И. 295

Ч

Челышев Ю.А. 108
Черепашук А.М. 327
Черкасов Р.А. 106, 233
Чернов П.П. 141, 229, 342
Черныш Ю.Е. 294

Чижик В.И. 324
Чушников А.И. 120

Ш

Шавлов А. 31, 330
Шайдуллин Л.З. 118
Шаймиев М.Ш. 125
Шайхутдинов Р.А. 103, 115
Шамонин Ю.Я. 137
Шатковскене Д.Б. 115
Шафигуллин А.Г. 224, 308, 320
Швайгер Э. 223
Шерер П. 310
Шерстюков О.Н. 108
Ширшова Е.В. 120
Шрейберт-Рахимов А.И. 233
Штырлин В.Г. 107

Щ

Щембелов Г.А. 326
Щелкунов М.Д. 116

Э

Эляшберг М.Е. 115
Эндрю Э. 24, 246, 338, 339
Эрнст Р. 6, 94, 102, 110, 111, 218-
223, 330, 331, 338

Ю

Юлдашева Л.К. 35, 304
Юльметов А.Р. 103, 127
Юрьева В.С. 100
Юшкова Е.А. 121

Я

Якубов Н.С. 99
Ялымова С.В. 110
Янкелевич А.З. 141
Яркова Э.Г. 97, 225

Аганов Альберт Варганович
ЖИЗНЬ В НАУКЕ И НАУКА ЖИЗНИ
Магнитный резонанс и его люди

Редактор проф. Н.М. Сергеев

Подписано в печать 18.08.13
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура «таймс». Усл.печ.л. 20,6
Уч-изд.л. 15,7 Тираж 200 экз. Заказ № 57/8

Казанский университет

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37
тел. 233-73-59, 292-65-60



Аганов Альберт Вартанович – заслуженный профессор Казанского федерального университета, заслуженный деятель науки Республики Татарстан и Российской Федерации, академик РАЕН, лауреат Государственной премии РТ в области науки и техники, руководитель Центра «Медицинская физика» и директор Института физики Казанского федерального университета. А.В. Аганов – автор (соавтор) более 400 публикаций, том числе монографий и учебников.