

## Низкотемпературные измерения спектров ЯМР жидкостей

Характерной особенностью ЯМР спектроскопии является ее временное разрешение, которое значительно ниже по сравнению с оптической микроскопией. В процессе исследования скорости релаксации намагниченности возможно только получение информации о процессах, скорость которых не превышает частоту ЯМР сигнала (современные спектрометры обычно работают на частотах порядка сотен МГц), для многих случаев временное разрешение ограничено химическими обменными процессами, со скоростями сравнимыми с диапазоном от кГц до нескольких Гц. В режиме быстрого обмена сигнал от обменивающихся частиц усредняется и наблюдается на спектрах в виде одного общего пика. При понижении температуры или, иначе, при замедлении обмена можно наблюдать отдельные сигналы от индивидуальных частиц или конформеров. В промежуточном режиме сигналы уширяются, и форма линии искажается. На рисунке 1 продемонстрировано изменение формы линии для гипотетического симметричного двухпозиционного обмена (иллюстрации предоставлены проф. Др. Лимбахом Г.; некоторые соответствующие уравнения приведены на рисунке 1 справа). Анализ температурной зависимости формы линии может быть использован для нахождения энергетических и термодинамических параметров (барьер активации  $E_a$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) обменных процессов. Более полное описание динамических процессов в ЯМР спектроскопии можно найти в книгах Х. Гюнтера [1] или Д. Сандшторма [2].

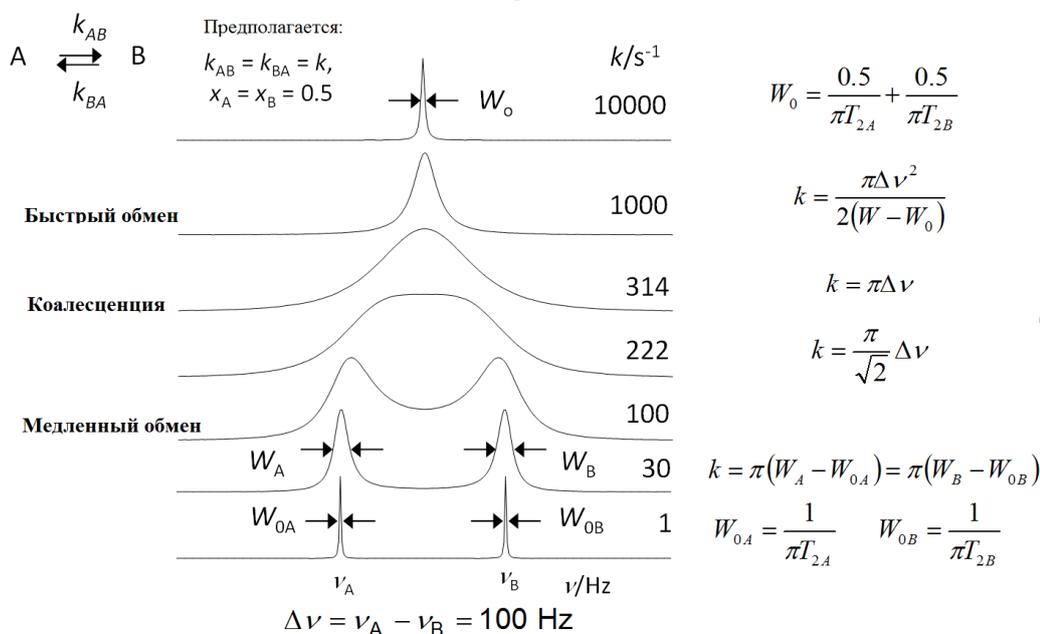


Рис. 1. Эволюция формы линии для симметричного двухпозиционного обмена (предоставлено проф. Др. Лимбахом Ш.) с набором соответствующих уравнений.

При исследовании комплексов с водородными связями замедление процессов протонного и молекулярного обмена крайне важно для исследования внутренних

параметров комплексов с различной стехиометрией, конформационным и изотопным составом Н/Д. Типичные растворители для спектроскопии ЯМР дают возможность проводить эксперименты в широком диапазоне температур (таблица 1), но часто этого оказывается недостаточно, и требуются растворители с очень низкой температурой замерзания. В этом случае в качестве растворителя может быть использована смесь дейтерированных фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ , которые замерзают при температурах ниже 100 К ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры смеси фреонов приведены на рисунке 2). Растворимость органических соединений в данной смеси фреонов схожа с растворимостью в хлороформе. Процедура синтеза и экспериментальная установка для применения фреонов были разработаны др. Николаем Голубевым и проф. Глебом Денисовым в СПбГУ (можно найти более подробную информацию в работах [3, 4]) и в дальнейшем интенсивно использовались в сотрудничестве с проф. Др. Лимбахом Г. (Свободный университет Берлина) [5, 6].

Таблица 1. Температура замерзания типичных ЯМР растворителей (данные приведены для не дейтерированных форм)

Растворитель	Температура замерзания, К (°C)
DMSO- $d_6$	292 (19)
Benzene- $d_6$	278.7 (5.5)
Pyridine- $d_6$	231.6 (-41.6)
$\text{CDCl}_3$	209.7 (-63.5)
Acetone- $d_6$	179 (-94)
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	176.5 (-96.7)
$\text{CD}_3\text{OD}$	175.6 (-97.6)
THF- $d_8$	164.8 (-108.4)
$\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$	< 100 K (< -173)

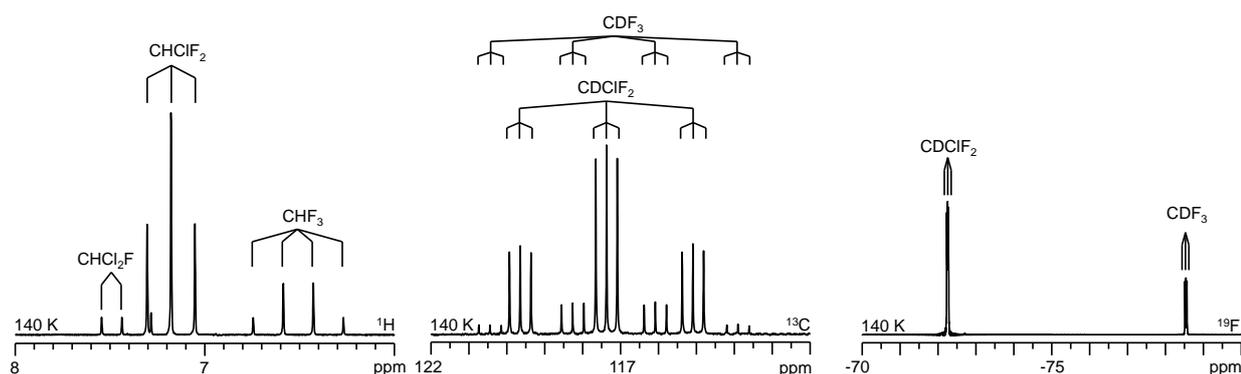


Рис. 2.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры жидкой смеси  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$  (на протонном спектре наблюдаются сигналы от присутствующих в смеси в небольших количествах  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CHFCl}_2$ ).

Применение фреонов в качестве растворителей позволило изучить внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи некоторых комплексов, при этом особое внимание уделялось геометрии водородных связей, положению протона в

водородном мостике и процессам переноса протона. Примеры некоторых исследованных систем и некоторые выборочные ЯМР спектры представлены на рисунках 4 и 5. Результаты исследований, полученные для этих систем, представлены в работах [7] (рис 4 а, б), [8] (рис. 4 в), [9] (рис. 4 д), [10] (рис. 5 а), [11] (рис. 5 б) и в некоторых других публикациях.

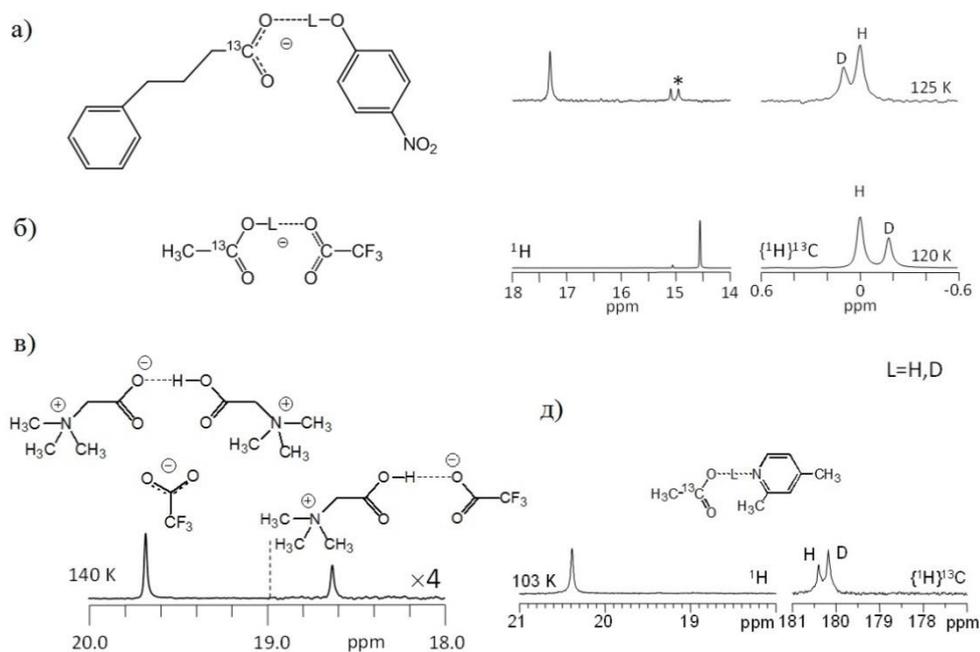


Рис. 4. Примеры комплексов с межмолекулярными водородными связями и соответствующие ЯМР спектры, полученные с использованием фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$  в качестве растворителя. Адаптировано для демонстрации из работ [7] (а, б), [8] (в), [9] (д).

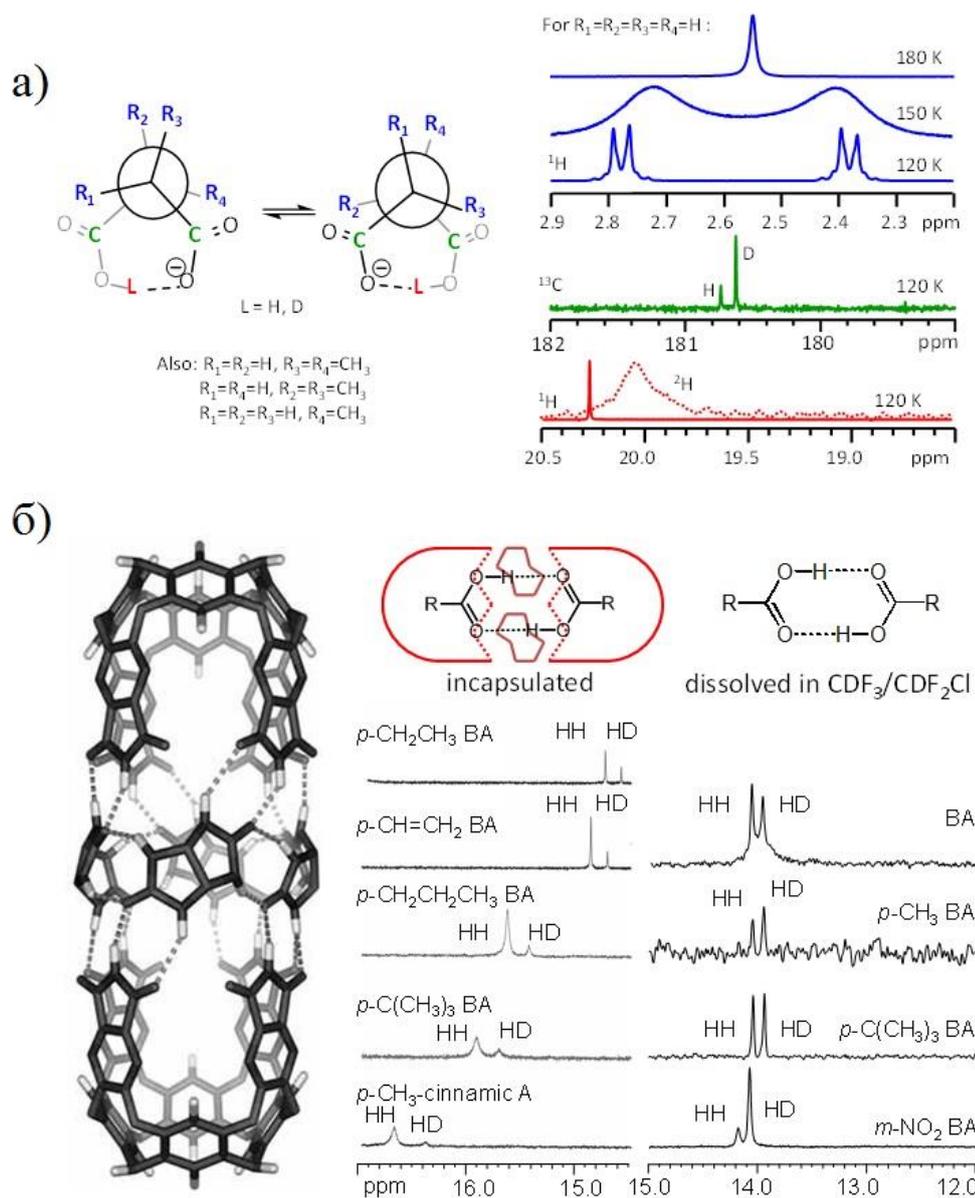


Рис. 5. Пример комплексов с межмолекулярными водородными связями и соответствующие ЯМР спектры, полученные с использованием фреонов  $CDF_3/CDF_2Cl$  в качестве растворителя. Адаптировано для демонстрации из работ [10] (а), [11] (б).

### Список литературы:

1. Guenther H. NMR Spectroscopy. Wiley; 2013.
2. Sandstorm J. Dynamic NMR Spectroscopy. Academic Press; 1983.
3. Golubev NS, Denisov GS. Doklady Russ Acad Sci. 1975;220:1352-1355 (in Russian).
4. Golubev NS, Denisov GS, Koltsov AI. Doklady Russ Acad Sci. 1976;230:880-883 (in Russian).
5. Shenderovich IG, Tolstoy PM, Golubev NS, Smirnov SN, Denisov GS, Limbach H-H. J Am Chem Soc. 2003;125:11710-11720.

6. Tolstoy PM, Schah-Mohammedi P, Smirnov SN, Golubev NS, Denisov GS, Limbach H-H. *J Am Chem Soc.* 2004;126:5621-5634.
7. Guo J, Tolstoy PM, Koeppe B, Golubev NS, Denisov GS, Smirnov SN, Limbach H-H. *J Phys Chem A* 2012;116:11180-11188.
8. Guo J, Koeppe B, Tolstoy PM. *Phys Chem Chem Phys.* 2011;13:2335-2341.
9. Tolstoy PM, Guo J, Koeppe B, Golubev NS, Denisov GS, Smirnov SN, Limbach H-H. *J Phys Chem A* 2010;114:10775-10782.
10. Guo J, Tolstoy PM, Koeppe B, Denisov GS, Limbach H-H. *J Phys Chem A* 2011;115:9828-9836.
11. Ajami D, Tolstoy PM, Dube H, Odermatt S, Koeppe B, Guo J, Limbach H-H, Rebek J Jr. *Angew Chem Int Ed.* 2011;50:528-531.