

УДК:543.42:541.572.7

ДЖ.А. РИПМЕЕСТЕР, К.И. РАТКЛИФ

**ВКЛАД СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАТРАТОВ\***

Статья представляет собой краткий обзор вклада, внесенного спектроскопией ЯМР в исследование химии клатратов. Обе эти области науки получили экспериментальное развитие в течение примерно 50 последних лет. Совершенствование спектроскопии ЯМР привело к значительному увеличению круга объектов, изучаемых данным методом, и к все большей детализации получаемой информации. Лучшим примером этого может служить рассмотрение исследований клатратных гидратов, выполненных методом ЯМР. Первоначально большинство получаемых результатов были связаны с динамикой молекул гостя и хозяина. Позднее получили развитие позиционно и структурно чувствительные методы (исследование тензоров химического и изотропного сдвигов), что позволило исследовать состав образцов гидратов. Современные достижения дали возможность получать информацию с временным разрешением, что привело к развитию новых подходов в изучении таких явлений как образование клатратных гидратов. Кроме того, стали исследовать процессы образования и разрушения гидратов с пространственным разрешением (метод построения карт магнитного резонанса).

**ВВЕДЕНИЕ**

Класс соединений, известный под названием клатраты, исследовался в течение 150 лет до того, как стали доступны структурные данные, необходимые для понимания природы этих соединений. Этот специальный выпуск журнала посвящен юбилею события, связанного с достижением нового уровня понимания природы клатратов. Термин "клатрат" введен Г.М. Пауэллом [ 1 ] после того, как им было установлено, что структура соединения  $\beta$ -гидрохинона представляет собой каркас хозяина (гидрохинона) с полостями, заполненными молекулами гостя, причем какие-либо специфические взаимодействия между молекулами гостя и хозяина отсутствуют. Подобные структурные исследования стали возможны благодаря развитию техники рентгеноструктурного анализа монокристаллов до уровня, позволяющего детально исследовать включения молекул гостя в полости каркаса хозяина.

Интересно отметить, что экспериментальная основа спектроскопии ядерного магнитного резонанса лишь немногим старше, чем официальное рождение науки о клатратах (первые сообщения об успешных экспериментах с ЯМР появились в 1946 г. [ 2 ]). Таким образом, в 1948 г. данный метод находился еще в младенческом состоянии и не имел приложений, сделавших в наши дни ЯМР спектроскопию так широко применяемой на практике дисциплиной. В этой статье мы рассмотрим развитие методов использования спектроскопии ЯМР для изучения клатратов. Поскольку данная область весьма обширна, авторы не пытаются предста-

\* В NRCC № 42188.

вить здесь исчерпывающее ее рассмотрение. Методом ЯМР спектроскопии может быть исследовано огромное количество соединений включения с решетками хозяина, построенными как неорганическими, так и органическими молекулами. Совершенно ясно, что спектроскопия ЯМР сыграла лидирующую роль в разрешении ряда важных проблем клатратной химии. Развитие новых методов спектроскопии ЯМР несомненно позволит решить и другие вопросы, возникающие в данной области науки. Возможность получения взаимодополняющей информации с помощью дифракционных методов (связанных с дальним порядком в расположении частиц) и методами ЯМР (связанными с локальным порядком) несомненно была полностью реализована при приложении этих методик к изучению клатратов. В разные годы был опубликован ряд обзоров, рассматривающих различные аспекты применения спектроскопии ЯМР к изучению соединений включения [ 3—6 ].

Клатратные гидраты, по всей видимости, являются наиболее изученными среди прочих клатратов, поэтому в данном обзоре мы будем рассматривать применение спектроскопии ЯМР в исследовании именно этого класса соединений. В течение последних 35 лет клатратные гидраты многократно исследовались методом ЯМР спектроскопии. Каждое усовершенствование либо развитие нового метода ЯМР спектроскопии, позволяющее получать информацию нового типа, приносило пользу и этой области. Существование клатратных гидратов в природной среде и возможность их создания в промышленных установках являются движущей силой не только для исследования их структуры и состава, но также и для изучения процессов их образования и разложения. Таким образом, существенные проблемы в области химии клатратных гидратов остаются нерешенными, и здесь имеется достаточный простор для деятельности исследователей.

#### **ЯМР ШИРОКИХ ЛИНИЙ — ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГИДРАТОВ**

Исследования динамики молекул в твердом теле были начаты Эндрю [ 7 ], Гутовски [ 8 ] и их коллегами. Эти исследования основывались на частичном усреднении спаривания ядерных диполей в системах, где изучаемые ядра (такие как  $^1\text{H}$  или  $^{19}\text{F}$ ) имели высокое естественное содержание. Среднеквадратичная ширина (или второй момент) резонансных линий могла быть точно вычислена с использованием формализма ван Флека [ 9 ] как для статической, так и для динамической модели. Скорости движения и энергии активации могли быть вычислены из данных о зависимости времени спин-решеточной релаксации от температуры. В книге Файфа [ 10 ] имеется хороший обзор ранних подходов в спектроскопии ЯМР твердого тела.

В середине 60-х годов группа Макдауэлла из университета Британской Колумбии (Канада) была одной из первых, кто применил новую методологию к соединениям включения, используя уже испытанные методы. Канальные соединения включения мочевины, клатратные гидраты [ 11 ] и гидраты аминов были изучены методами анализа моментов и/или релаксационными методами. В середине 60-х годов группой Давидсона (Национальный научно-исследовательский совет Канады) ЯМР спектроскопия была впервые использована для дополнения данных, полученных при исследовании диэлектрической проницаемости клатратных гидратов [ 12, 13 ]. Обе группы использовали тот факт, что вклады от молекул гостя и хозяина могут быть выделены при изотопном замещении [ 14 ]. При этом из спектра исчезал не только вклад от гостя либо хозяина, но благодаря меньшему гиромагнитному отношению для D по сравнению с H замещение H на D приводило и к лучшему разрешению линий, обусловленному значительно меньшим ядерным

Виды полостей в клатратных гидратах, их размеры и химические сдвиги, соответствующие молекулам  $^{129}\text{Xe}$  и  $^{13}\text{C}$ , включенным в эти полости

Структура	Тип полости	Симметрия	Радиус <sup>a</sup> , Å	$\delta_{\text{изо}}^{\text{Xe b}}$ , м.д.	$\Delta^{\text{Xe c}}$ , м.д.	$\eta^{\text{Xe d}}$	$\delta_{\text{изо}}^{\text{C b}}$ , м.д.	$\Delta^{\text{C c}}$ , м.д.	$\eta^{\text{C d}}$
I	$5^{12}(\text{D})$	$m\bar{3}$	2,50	242	0		128	0	
I	$5^{12}6^2(\text{T})$	$\bar{4} 2m$	2,93	152	21		128,2	-63,1	
II	$5^{12}(\text{D})$	$3m$	2,50	231	16		128,0	-53,0	
II	$5^{12}6^4(\text{H})$	$\bar{4} 3m$	3,28	80	0		128	0	
H	$5^{12}(\text{D})$	$mmm$	2,45	231	13,7	0,701	128,5	+50	0,405
H	$4^35^66^3(\text{D}')$	$62m$	2,40	212,4	31,4		128,5	-82,1	
H	$5^{12}6^8(\text{E})$	$6/m\bar{m}$	3,8	—	—		—	—	

<sup>a</sup> Оценки для полостей в приближении сферичности их формы по данным рентгенографии.

<sup>b</sup> Изотропный химический сдвиг.

<sup>c</sup>  $\Delta = \delta_{\text{изо}} - \delta_{zz}$  — анизотропия химического сдвига.

<sup>d</sup> Параметр асимметрии  $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx}) / (\delta_{\text{изо}} - \delta_{zz})$ ;  $\delta_{ii}$  — элементы тензора химического сдвига; сдвиги в случае  $^{129}\text{Xe}$  даны относительно газообразного ксенона при нулевом давлении, в случае  $^{13}\text{C}$  сдвиги даны относительно тетраметилсилана. Ошибки, оцененные для обеих величин  $\delta_{\text{изо}}$  и  $\Delta^{\text{Xe}}$ , равны  $\pm 1$  м.д., для  $\Delta^{\text{C}}$  —  $\pm 2$ , для  $\eta^{\text{Xe}}$  —  $\pm 0,04$  и для  $\eta^{\text{C}}$  —  $\pm 0,09$  м.д. (согласно [ 31 ]).

диполь-дипольным взаимодействием. Некоторые различия между результатами, полученными для клатратных гидратов группами Макдауэлла и Давидсона, привели к осознанию необходимости тщательного контроля качества приготовления образцов клатратных гидратов. Дальнейшие работы показали, что необходимо принимать специальные меры для исключения доступа кислорода при синтезе клатратных гидратов, поскольку растворимость кислорода в клатрате существенно выше, чем в растворе, с которым этот клатрат находится в контакте [ 15 ]. Кислород является прекрасным гостем для D полостей, которые содержатся во всех наиболее распространенных структурах клатратных гидратов (см. таблицу). На большинство ранних результатов, полученных релаксационными методами и при анализе формы линии, оказывал влияние парамагнитный кислород, включенный в полости гидратного каркаса. Влияние кислорода обуславливало либо ускоренную спин-решеточную релаксацию, либо уширение линий. Особенно сильно этот эффект проявлялся при низких температурах (поскольку поведение магнитного диполя кислорода подчиняется закону Кюри) [ 3, 15 ].

Из результатов исследований диэлектрической проницаемости уже было известно о большой подвижности полярных молекул гостя в полостях клатратных гидратов [ 16 ], были предложены несколько моделей, предполагавших, что препятствия к свободному вращению молекул гостя в полостях клатрата возникают из-за взаимодействия молекулярных диполей гостя и электрического поля в полости гидрата [ 17 ]. Однако ЯМР эксперименты, проведенные с клатратными гидратами неполярных веществ (таких, как  $\text{SF}_6$ ), показали, что даже в этом случае существует малый, но вполне измеримый энергетический барьер, препятствующий их свободному вращению в полостях гидратов [ 3, 12 ]. В общем, эти результаты поддержали "клеточную" концепцию клатратов, следующую из данных дифракци-

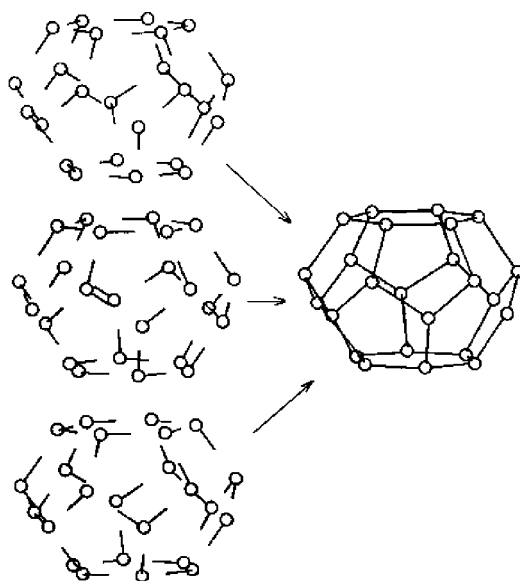


Рис. 1. Большая полость ( $T-5^{12}6^2$ ) гидрата структуры I.

В левой части рисунка показаны различные конфигурации полости, возможные вследствие различной ориентации молекул воды. Такое представление структуры гидрата соответствует данным спектроскопии ЯМР. Различные конфигурации клатратных полостей приводят к распределенным значениям параметров, описывающих динамику молекулы гостя. На правом рисунке представлена пространственно усредненная по разным конфигурациям гидратной полости структура, приводящая к высокосимметричной полости, чья точечная группа симметрии приведена в таблице. Пространственно усредненная картина соответствует дифракционным данным. При достаточно быстрой переориентации молекул воды ( $>10^5 \text{ c}^{-1}$ ) усреднение по времени также приводит клетку к высокосимметричной ситуации, показанной справа

онных исследований: молекула гостя физически "ловится" решеткой хозяина, сохраняя при этом большую степень свободы переориентации.

Главный вывод из ранних экспериментов по динамике молекул в клатратных гидратах можно сформулировать следующим образом. Процессы переориентации молекул в гидратах можно достаточно легко изучать методами ЯМР широких линий, однако в экспериментах по изучению диэлектрической проницаемости влияние распределенных параметров всегда доминирует над динамическими параметрами [3, 18]. Это также иллюстрирует одно из существенных различий между ЯМР и дифракционными методами (рис. 1) и становится особенно существенным для гидратов. Хотя исходя из дифракционных данных каждому типу полостей в клатратных гидратах можно приписать определенную точечную группу симметрии, ЯМР эксперименты показывают, что это в действительности не обязательно. В каркасах гидратов существует такой же беспорядок, который наблюдается и во многих полиморфных модификациях льда, т.е. атомы водорода разупорядочены по двум позициям при каждой из O—O-связей. Дифракционные методы обнаруживают разупорядочение как присутствие двух "половинок" атома водорода на каждой связи, однако ЯМР показывает, что при температурах, при которых движение молекул воды в решетке "выморожено", разупорядочение происходит благодаря пространственному усреднению многих различных конфигураций клатратной полости. Каждая конфигурация полости приводит к несколько отличной системе потенциальных минимумов для молекулы гостя и, следовательно, к раз-

личным динамическим свойствам этой молекулы (см. рис. 1). Формально распределенные динамические параметры при описании сужения линий либо процессов релаксации могут быть учтены введением функции распределения (Коле—Давидсон, логарифм—гауссиан и т.д.). Средние энергии активации для процессов переориентации молекул гостя, определенные как из диэлектрических, так и из ЯМР экспериментов, находятся в области от  $\sim 100$  Дж/моль до нескольких килоджоулей на моль [3]. Для некоторых простых молекул гостя (таких, как циклобутанон и трифторметилиодид) оказалось возможным различить несколько динамических мод, таких как переориентация полярных осей молекул гостя и вращение вокруг этих осей [3]. Квантовомеханическое туннелирование оказывает влияние на форму линий роторов с малыми моментами инерции, таких как  $\text{CH}_4$  [126] и  $-\text{CH}_3$  [19]. В этом случае клатратная полость вносит свой вклад (на который также воздействует разупорядоченность водородных связей) в энергетический барьер внутреннего вращения метильных групп, что порождает разброс в динамических параметрах.

Было также замечено, что можно использовать спектр ЯМР молекул гостя в ранее неисследованных гидратах, чтобы подтвердить клатратную природу данного вещества. Ширина линии сигнала ЯМР от молекулы гостя в клатрате уникальна в том смысле, что она много уже, чем следует ожидать для той же самой молекулы в твердой фазе, образованной этим веществом, и много шире, чем следует ожидать для жидкости. Этим методом, еще до того как клатратная природа этих гидратов была подтверждена методом порошковой дифрактометрии, было идентифицировано большое число клатратных гидратов, образованных новыми молекулами гостя [20]. Поскольку степень динамического усреднения существенно зависит от степени асимметрии клатратной полости, следовало бы ожидать, что сигнал ЯМР должен отражать симметрию этой полости. Если гость образует более одной гидратной структуры и молекулы гостя в этих структурах находятся в полостях с различной симметрией, то эти гидраты можно достаточно легко различить методом спектроскопии ЯМР [21].

Методом спектроскопии ЯМР изучали также поведение молекул воды в решетке хозяина. Показано, что динамические свойства молекул воды в гидратной решетке близки к свойствам молекул воды в решетках льдов [3, 13]. Считается, что механизм переориентации молекул воды связан с образованием дефектов Бьеррума. Обнаруженные значительные различия в скоростях переориентации молекул и в энергии активации этого процесса были объяснены различной природой молекул гостя. Считается, что существенными факторами являются как дипольный момент молекулы гостя, так и их способность взаимодействовать с решеткой хозяина путем образования мгновенных водородных связей [13]. В свою очередь, динамическое состояние решетки хозяина также оказывает глубокое влияние на динамические свойства молекул гостя. Достаточно быстрая переориентация молекул воды усредняет рассмотренные выше различные конфигурации полостей в клатратных гидратах, при этом гидратные полости действительно достигают высокой симметрии, следующей из результатов дифракционных исследований. Таким образом, решетки хозяина клатратных гидратов являются блестящим примером каркасов, для которых наблюдается как пространственное, так и временное усреднение (см. рис. 1).

Как отмечено ранее, использование  $\text{D}_2\text{O}$  в качестве хозяина приводит к магнитной изоляции молекул гостя. Все молекулы гостя с малым числом спаренных спинов (2, 3, 4, 6) имеют тонкую структуру линий ЯМР, которая характеризует геометрическое окружение спинов [22] и иногда тензоры химического сдвига [23].

### ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ И ТЕНЗОРЫ КВАДРУПОЛЬНОГО МОМЕНТА — СТРУКТУРА, СОСТАВ И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ

Изобретение Фурье спектроскопии и доступность широкополосных высоко-мощных усилителей и подавителей расщепления привело в середине 70-х годов к революции в методах проведения исследований методом ЯМР в твердом теле [10]. Первые работы, в которых был сделан акцент на новый тип информации, ставшей доступной благодаря применению новых методик к клатратным гидратам, относятся примерно к 1980 г.

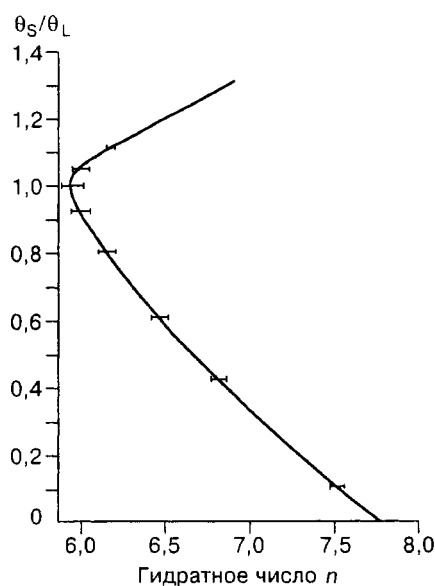
Важная проблема химии клатратных гидратов заключается в их нестехиометричности. Исследователю, таким образом, необходимо не только определить положения атомов гостя и хозяина, но также и степени заполнения разных типов полостей в гидратах. В 50-х годах Ван-дер-Ваальс и Платтеу [24] методами статистической термодинамики разработали элегантную модель (часто называемую теорией твердых растворов), объясняющую заселенность полостей в клатратах. В этой модели предполагается, что существует гипотетическая пустая решетка клатратного гидрата со свободной энергией  $\Delta\mu$ , большей по сравнению с решеткой льда. Степени заполнения малых ( $\theta_S$ ) и больших ( $\theta_L$ ) полостей связаны с минимальным парциальным давлением гостя, при котором гидрат стабилен ( $P_D$ ), соотношениями, подобными уравнению Ленгмюра для адсорбции:

$$P_D = \theta_i / (1 - \theta_i) C_i,$$

где  $C_i$  — константы Ленгмюра. Другие допущения заключаются в том, что разность свободной энергии не зависит от взятого гостя и что взаимодействия гость—гость отсутствуют. Разность свободных энергий  $\Delta\mu$  в этом случае непосредственно связана с абсолютной долей занятых клатратных полостей:

$$\Delta\mu = kT \sum_i v_i \ln(1 - \theta_i),$$

где  $v_i$  — число полостей типа  $i$  на одну молекулу воды. Обратное этому утверждение заключается в том, что для гидратов структуры I отношение занятости полостей непосредственно определяет гидратное число при условии, что величина  $\Delta\mu$  известна (рис. 2). Хотя попытки применения данной теории были весьма успешны, ее проверки на молекулярном уровне не проводились. Проверка данной теории на примере гидратов структуры I, где небольшие молекулы гостя занимают оба типа полостей, требовала разрешения сигналов от молекул гостя, занимающих большую  $T$  и малую  $D$  полости (см. таблицу).  $^{129}\text{Xe}$  был выбран в качестве ядра, в наибольшей степени обладающего желаемыми качествами: ядерный спин  $I = 1/2$ , относительно большое естественное



показатели. Проверка данной теории на примере гидратов структуры I, где небольшие молекулы гостя занимают оба типа полостей, требовала разрешения сигналов от молекул гостя, занимающих большую  $T$  и малую  $D$  полости (см. таблицу).  $^{129}\text{Xe}$  был выбран в качестве ядра, в наибольшей степени обладающего желаемыми качествами: ядерный спин  $I = 1/2$ , относительно большое естественное

Рис. 2. Зависимость гидратного числа  $n$  для гидрата структуры I от отношения степеней заполнения гидратных полостей  $\theta_S/\theta_L$ . Показанные доверительные интервалы отражают ошибку определения величины  $\Delta\mu$  ( $1297 \pm 110$  Дж/моль)

содержание (~26 %), большое гиромангнитное отношение (близкое к  $^{13}\text{C}$ ) и большое поляризуемое электронное облако, которое, как можно было надеяться, будет чувствительно к размерам и/или форме полостей [ 25 ]. Результаты были чрезвычайно ободрающими: наблюдалась зависимость между изотропным химическим сдвигом и размером гидратной полости, а также между анизотропным химическим сдвигом и формой полости [ 26 ]. Для хорошо исследованного образца гидрата ксенона с известным составом экспериментальное определение отношения степеней заполнения разных типов полостей позволило найти величину  $\Delta\mu = 1297 \pm 110$  Дж/моль, причем эта величина впервые была определена только из экспериментальных данных. Полученный результат находится в замечательном согласии со значением, найденным при обработке данных по давлению пара [ 27 ].

Со времени наиболее ранних экспериментов с  $^{129}\text{Xe}$  подобный эффект (зависимость химического сдвига от типа полости, в которую включена молекула гостя) был обнаружен для большинства других ядер со спином 1/2, причем разница химических сдвигов для двух позиций приблизительно коррелировала с атомным весом рассматриваемого ядра [ 28 ]. Одно из более важных исследований было проведено с гидратом метана, где из-за малой величины химического сдвига  $^{13}\text{C}$  (несколько миллионных долей), чтобы разрешить сигналы от молекул гостя в разных полостях и одновременно избежать разложения гидрата, пришлось использовать вращение при магическом угле в условиях низкой температуры [ 29 ]. Тем самым были заложены основы для использования инструментальных методов, таких как ЯМР, для определения строения и состава природных газовых гидратов [ 30 ], при этом с помощью ЯМР были получены данные о вкладах различных полостей и экспериментальные отношения степеней заполнения различных полостей. Общая картина химических сдвигов напрямую связана со строением гидрата, в связи с чем метод ЯМР получает самое широкое применение как важный инструмент исследования. На сегодняшний день известны тензоры химических сдвигов  $^{129}\text{Xe}$  для всех полостей (исключая полость *E*) для структур I, II и H (рис. 3, см. таблицу) [ 31 ].

Так как молекулы гостя, заключенные в полости клатрата, весьма подвижны, то тензоры химических сдвигов, связанные с ядрами со спином 1/2, которые присутствуют в молекулах гостя, также усредняются за счет их движения. Степень такого усреднения сильно зависит от симметрии гидратной полости, и поэтому возможно вычисление усредненных тензоров и соответствующих им форм линий для различных моделей движения гостевых молекул [ 33 ]. В случае гидратов  $\text{CO}_2$  изотропный химический сдвиг мало зависит от размера полости, тем не менее тензор химических сдвигов полностью отражает асимметрию полости (рис. 4, см. таблицу) [ 31 ].

Другая черта метода ЯМР, которая оказалась исключительно полезной, заключается в возможности надежно отличать сигнал, полученный от твердой фазы, от сигнала жидкости. В кроссполаризационных методах, где намагниченность первоначально индуцируется на таких ядрах, как  $^1\text{H}$ , а затем переносится на вторичные ядра, такие как  $^{13}\text{C}$  или  $^{129}\text{Xe}$ , проявляются дипольные взаимодействия между ядрами. Вследствие этого сигналы жидкой фазы, в которой такие взаимодействия отсутствуют, исчезают из спектра, и это явление позволяет однозначно отделить сигналы от молекул гостя, заключенных в полости гидрата, от сигналов жидкой фазы (см. рис. 4). Аналогично удается отделить сигналы чистого ксенона от сигналов атомов ксенона, заключенных в гидратные полости или находящихся в окружении молекул воды [ 39 ].

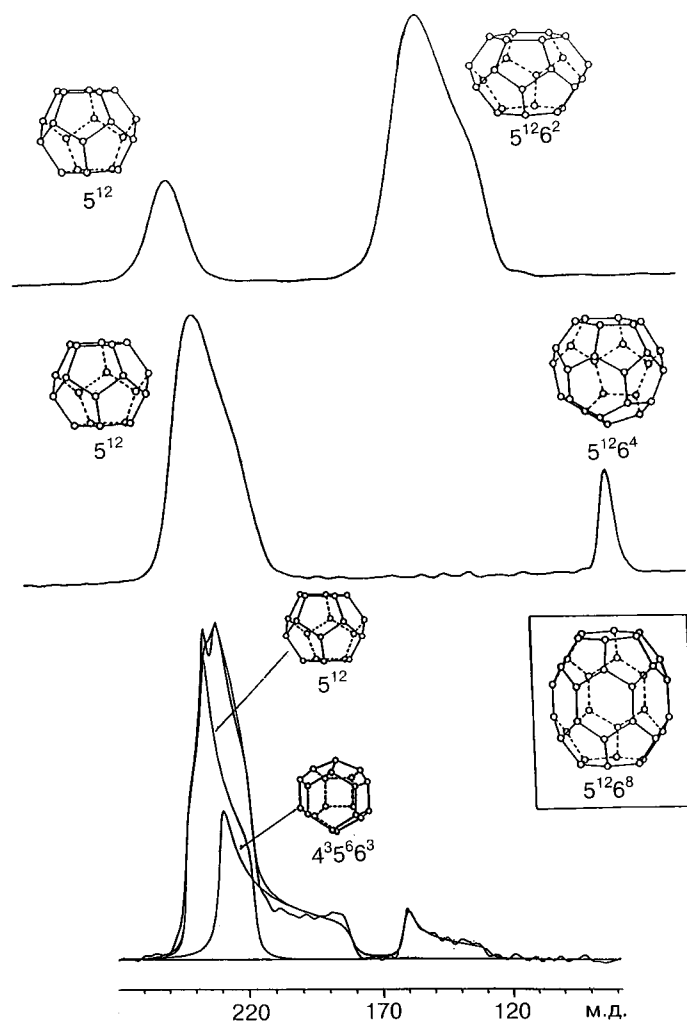


Рис. 3. ЯМР спектры  $^{129}\text{Xe}$ , полученные с использованием кроссполяризации и высокопольного подавления расщепления для гидратов структуры I (вверху), структуры II (в центре) и структуры H (внизу).

Два первых спектра получены при 77 К, последний — при 273 К. Гладкие линии соответствуют аппроксимированным кривым для параметров тензора химического сдвига, приведенным в таблице. Вторым типом молекул гостя — пропан в случае гидрата структуры II и *трет*-бутилметилловый эфир в случае гидрата структуры H. В образце гидрата структуры H имеется малое количество примеси гидрата структуры I (линия при ~150 м.д.). Сигнал  $^{129}\text{Xe}$  в большой полости структуры H не наблюдался.

Возможность различать гидратные полости исходя из динамики молекул-гостей может быть расширена и на квадрупольные ядра, такие как  $^2\text{H}$ . Известен ряд примеров, когда удалось различить молекулы гостя, находящиеся в *D*- и *T*-полостях гидрата структуры I, и определить гидратные числа исходя из степени заполнения полостей [ 28 ].

В общем случае химические сдвиги или квадрупольные тензоры оказываются более полезными, чем диполь-дипольные взаимодействия, так как учет последних требует суммирования внутримолекулярных и межмолекулярных решеточных взаимодействий, в то время как первые имеют существенно внутримолекулярную



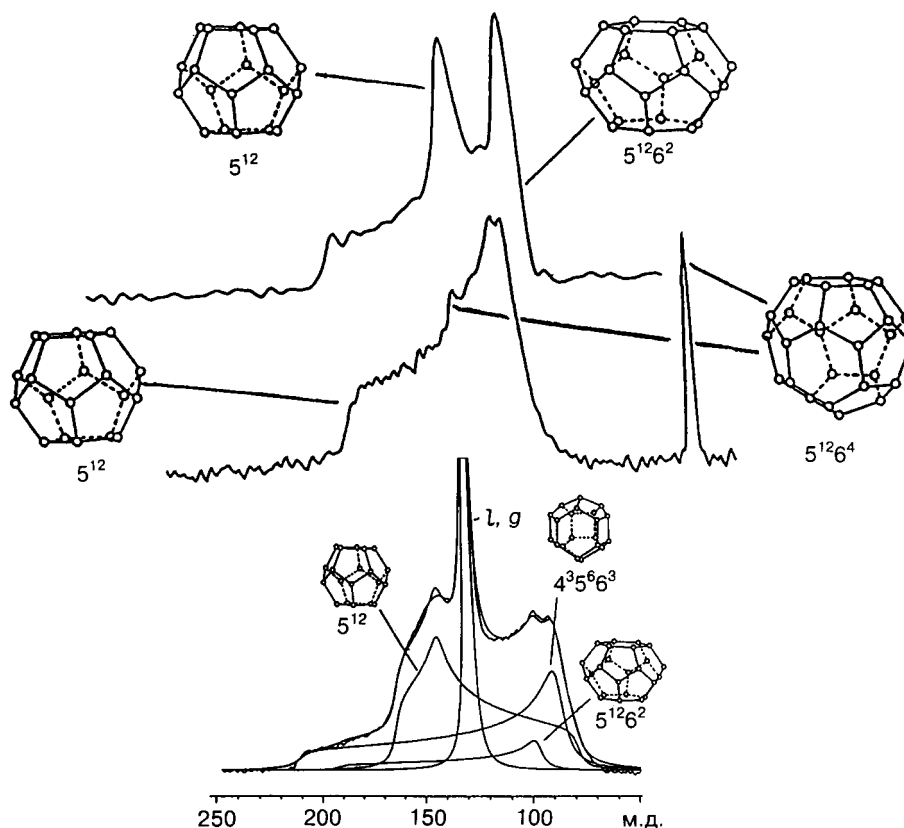


Рис. 4. ЯМР спектры ядра  $^{13}\text{C}$  для молекулы  $^{13}\text{CO}_2$  в гидратах структуры I (вверху), структуры II (в центре) и структуры H (внизу).

Первые два спектра записаны с использованием кроссполяризации, чтобы различить сигналы от молекулы  $\text{CO}_2$  в симметричных клетках при данной величине изотропного сдвига ( $\sim 128$  м.д.) от сигналов в жидком и газообразном  $\text{CO}_2$ . Спектр гидрата структуры H записан с использованием одиночных импульсов и подавлением расщепления, чтобы избежать вклада гидратов при величине изотропного сдвига ( $\sim 128$  м.д.), поскольку обе малые полости асимметричны. Вторым типом молекул гостя — пропан в случае гидрата структуры II (неразрешенная линия при  $\sim 18$  м.д.) и неогексан в случае гидрата структуры H (линии не показаны). Гладкие линии в случае гидрата структуры H соответствуют аппроксимированным кривым для параметров тензора химического сдвига, приведенным в таблице. В образце гидрата структуры H имеется малое количество примеси гидрата структуры I

природу. Детальное моделирование движения гостя в анизотропных полостях возможно только в том случае, когда конфигурация полостей усреднена по времени [ 32 ]. Как обсуждалось выше, если движение молекул воды вымораживается, приводя к разупорядочению конфигураций полостей, то возникает сложное распределение динамики молекул гостя, как это было продемонстрировано на примере клатрата  $\text{CO}_2$  [ 33 ].

В настоящее время спектроскопия ЯМР предоставляет возможности для получения структурно-зависимой информации, а также количественной информации, специфичной для различных положений молекул. Вышеописанные приложения методов ЯМР сыграли главенствующую роль в открытии гидрата структуры H [ 34 ] и последующем изучении подходящих для этого гидрата гостей [ 35 ].

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ

Одна из проблем, преследующих метод ЯМР, заключается в его низкой чувствительности, что зачастую требует значительного времени накопления данных с целью достижения достаточно высокого отношения сигнал/шум посредством усреднения сигнала. Поэтому спектроскопия ЯМР хорошо подходит для исследования равновесных характеристик, таких как структура или состав, так как в этом случае легко может быть выполнено накопление сигнала в течение необходимого времени, обеспечивающего достаточное отношение сигнал/шум. Однако исследование процессов, таких как образование гидратов, формирует требования к получению разрешенной по времени картины. Это означает, что либо процесс должен быть достаточно медленным для применения обычных спектроскопических методик, либо должны быть разработаны новые экспериментальные подходы. В действительности при исследовании гидратов имеют место обе эти ситуации. Можно надеяться, что новая информация молекулярного уровня о нуклеации и кинетике образования гидратов приведет к созданию полезных моделей гидратообразования.

Один из нашедших применение подходов заключается в замедлении процесса образования гидрата за счет понижения температуры. При этом во избежание возникновения проблемы массопереноса необходимо приготовление тесных смесей исходных компонентов хозяина и гостя. Известны два метода получения таких смесей: осаждение воды и гостя из пара, а также переохлаждение водных растворов гостя посредством очень быстрого охлаждения капель микронного размера [36, 37]. В обоих случаях получаемый продукт рентгеноаморфен. "Отжиг" образцов, достигаемый постепенным подогревом, при более высоких температурах приводит к возникновению ряда процессов, в конечном итоге ведущих к образованию кристаллических клатратных гидратов. Изучение этих процессов и продуктов представляет собой сложную процедуру, как и ранее, требующую применения целого ряда взаимодополняющих методик. Недавно мы реализовали такой подход для исследования системы тетрагидрофуран—вода [34, 35]. Для определения температурных пределов реакции была применена дифференциальная сканирующая калориметрия, порошковая рентгенография применялась для наблюдения за кристаллическими продуктами в составе образцов, а ЯМР и спектроскопия КР были использованы для контроля за процессами упорядочения на локальном уровне. В описанном примере мы использовали ТГФ-d8 и ЯМР на ядрах дейтерия. Как было показано ранее,  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопия чувствительна прежде всего к динамике гостя. Мы обнаружили некоторые разительные отличия в поведении образцов, полученных осаждением из пара и переохлаждением. Тем не менее потребовалась дополнительная информация и был выполнен дополнительный эксперимент с целью изучения взаимодействий между молекулами, находящимися в непосредственном контакте. QEDOR-эксперимент [38] дает информацию о взаимодействии гость—хозяин посредством наблюдения за дипольными взаимодействиями между ядрами  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$ . В кристаллическом клатрате такие взаимодействия проявляются в наибольшей степени, так как каждая молекула дейтерированного гостя полностью заключена в клетку из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  хозяина. Если же имеет место разделение фаз, приводящее к образованию кластеров из дейтерированных молекул гостя, то такие взаимодействия между ядрами протия и дейтерия становятся минимальными. Наблюдение за этими взаимодействиями в ходе отжига образца позволяет судить о степени диспергированности гостя в решетке хозяина. Основной вывод из этих экспериментов состоит в том, что смеси ТГФ—вода, полученные осаждением из газовой фазы, непосредственно превращаются в клатратный гидрат, в то время как образцы, полученные переохлаждением, первоначально

разделяются на кристаллический ТГФ и лед Ic прежде, чем происходит дальнейшее взаимодействие с образованием клатрата.

Второй подход, заключающийся в повышении чувствительности метода ЯМР, также был реализован на практике. Во многих отношениях ЯМР спектроскопия на ядрах  $^{129}\text{Xe}$  идеально подходит для изучения гидратообразования, поскольку сигналы газовой фазы газа, растворенного в воде, и газа, находящегося в двух разных гидратных полостях, хорошо разделены [39]. В принципе, имеется возможность количественно отслеживать распределение гостя. Однако времена релаксации для ксенона таковы, что подобные разрешенные по времени эксперименты невозможны. Появление методов, использующих гиперполяризованный ксенон, произвело революцию в ЯМР спектроскопии ксенона, и на сегодняшний день появилась реальная возможность проводить кинетические исследования с использованием гиперполяризованного ксенона [40]. Не вдаваясь в детали, можно утверждать, что низкая чувствительность традиционной ЯМР спектроскопии — причина малого расщепления зеемановских уровней при тех значениях напряженности магнитного поля, которые могут быть достигнуты в рутинном эксперименте. Максимальный сигнал, который может быть получен, зависит от разницы заселенности уровней, которая при обычных температурах и магнитных полях имеет порядок  $10^{-6}$ . Гиперполяризованный ксенон получают за счет спинового обмена между ядерными состояниями ксенона и поляризованными электронными состояниями рубидия, которые генерируют посредством оптической накачки, и использование такого гиперполяризованного ксенона приводит к увеличению разницы в факторах заселенности уровней ксенона на  $10^4$ — $10^5$ . Время жизни гиперполяризованного состояния достаточно велико для того, чтобы исследовать процесс образования гидратов на поверхности льда. Можно ожидать, что эти эксперименты приведут к созданию новых молекулярных моделей гидратообразования.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ МЕТОДОМ ЯМР И ПРОСТРАНСТВЕННО-РАЗРЕШАЮЩАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Получение изображения методом ЯМР и другие подобные методы являются широко применяемыми диагностическими инструментами в медицине. В настоящее время эти методы находят все более широкое применение в материаловедении и также имеют значение и при исследовании клатратных гидратов. Вполне очевидно, что пространственно разрешающее и времяразрешающее построение изображений методом ЯМР может доставить значительную информацию о таких процессах, как разложение газогидратов из природных месторождений, а также образование и разложение гидратных пробок в трубопроводах. Были выполнены первые работы для определения плавления льда внутри покрытых гидратной коркой частиц льда [41].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Открытие ЯМР спектроскопии и официальное рождение науки о клатратах произошли практически одновременно. Хотя для того чтобы ЯМР спектроскопия была применена к исследованию клатратов, потребовалось около 20 лет. Сейчас она является мощным инструментом для идентификации клатратных гидратов, их состава и структуры, исследования динамики молекул гостя и хозяина, а недавно спектроскопия ЯМР нашла применение при исследовании процессов образования гидратов.

Хотя мы рассматривали здесь исследования клатратных гидратов, совершенно ясно, что аналогичные подходы могут быть применены (и это уже сделано) к другим клатратам. Уже описано множество разных приложений спектроскопии

ЯМР к клатратам с решетками хозяина, построенными органическими молекулами, металлоорганическими соединениями, SiO<sub>2</sub>, цианидами диамагнитных металлов и рядом других [3—6]. С появлением новых методик в спектроскопии ЯМР и применением этих методик к конкретным областям науки (таким, как химия клатратов) возникают громадные возможности для углубления нашего понимания сложных соединений и материалов. Чем больше ограничений может быть наложено на используемую модель, тем, вероятно, лучше должен быть получаемый ответ, поэтому не следует отмахивать данные, достигнутые в предыдущих исследованиях. Комплексные или синоптические подходы к решению сложных проблем наверняка будут наиболее плодотворными.

**Благодарности.** Нам хотелось бы выразить восхищение проникательностью ученых, впервые применивших спектроскопию ЯМР к исследованию клатратов, в особенности Д.М. Давидсона, С.К. Гарга и К.А. Макдауэлла. Мы благодарим исследователей, вложивших много времени и усилий в развитие и применение методик ЯМР, в особенности наших нынешних коллег, работающих в области ЯМР/гидраты: Игоря Мудраковского, Йонг Ба и Криса Тулка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H.M. Powell, *Chem. Soc.*, 61 (1948).
2. F. Bloch, W.W. Hansen and M. Packard, *Phys. Rev.*, **70**, 474 (1946); E.M. Purcell, H.C. Torrey and R.V. Pound, *ibid*, **69**, 37 (1946).
3. D.W. Davidson and J.A. Ripmeester, in *Inclusion Compounds*, **Vol. 3**, ed. J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol, Academic Press, 1984.
4. J.A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, in *Spectroscopic and Computational Studies of Supramolecular Systems*, ed. J.E.D. Davies, Kluwer, Dordrecht, 1992, p. 1.
5. J.A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, in *Inclusion Compounds*, **Vol. 5**, ed. J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol. — Oxford: University Press, Oxford, 1992, p 37.
6. J.A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **Vol. 8**, Physical Methods, ed. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol and F. Vogtle, Elsevier, 1996, p. 323.
7. E.R. Andrew and R.G. Eades, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A66**, 415 (1953); *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A216**, 398 (1953); *ibid*, **A218**, 537 (1953).
8. H.S. Gutowsky, G.B. Kistiakowski, G.E. Pake and E.M. Purcell, *J. Chem. Phys.*, **17**, 972 (1949); H.S. Gutowsky and G.E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950).
9. J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).
10. C.A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, CFC Press, Guelph, 1983.
11. C.A. MacDowell and P. Raghunathan, *Mol. Phys.* **13**, 331 (1967); C.A. MacDowell and P. Raghunathan, *J. Mol. Struct.*, **2**, 359 (1968); P.S. Allen, A.W.K. Khanzada and C.A. MacDowell, *ibid*, **14**, 9 (1972).
12. (a) Y.A. Majid, S.K. Garg and D.W. Davidson, *Can. J. Chem.*, **46**, 1683 (1968); (b) S.K. Garg, S.R. Gough and D.W. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1646 (1975).
13. D.W. Davidson, in *Water. A Comprehensive Series*, **Vol. 2**, ed. F. Franks, Plenum, 1973.
14. S.K. Garg and D.W. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 73 (1972); M.B. Dunn and C.A. MacDowell, *ibid*, **13**, 268 (1972).
15. J.A. Ripmeester, S.K. Garg and D.W. Davidson, *J. Magn. Reson.*, **38**, 537 (1980).
16. R.E. Hawkins and D.W. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1889 (1966).
17. D.W. Davidson, *Can. J. Chem.*, **49**, 1224 (1971).
18. S.K. Garg, D.W. Davidson and J.A. Ripmeester, *J. Magn. Reson.*, **15**, 295 (1974).
19. J.A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1835 (1978); J.A. Ripmeester, *Can. J. Chem.*, **60**, 1702 (1982).
20. J.A. Ripmeester and D.W. Davidson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **43**, 109 (1977); D.W. Davidson, Y.P. Handa, J.A. Ripmeester, J.S. Tse, J.R. Dahn, F. Lee and L.D. Calvert, *ibid*, **141**, 141 (1986).

21. S.R. Gough, S.K. Garg, J.A. Ripmeester and D.W. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2158 (1977).
22. S.K. Garg, J.A. Ripmeester and D.W. Davidson, *J. Magn. Reson.*, **35**, 145 (1979); S.K. Garg, D.W. Davidson and J.A. Ripmeester, *ibid*, **36**, 325 (1979).
23. S.K. Garg, D.W. Davidson and J.A. Ripmeester, *ibid*, **39**, 317 (1980).
24. J.H. van der Waals and J.C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1 (1959).
25. J.A. Ripmeester and D.W. Davidson, *Bull. Magn. Reson.*, **2**, 139 (1980); *J. Mol. Struct.*, **75**, 67 (1981); J.A. Ripmeester, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 289 (1982).
26. J.A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe and J.S. Tse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84**, 3761 (1988).
27. D.W. Davidson, Y.P. Handa and J.A. Ripmeester, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6549 (1986).
28. M.J. Collins, C.I. Ratcliffe and J.A. Ripmeester, *ibid*, **94**, 157 (1990).
29. J.A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, *ibid*, **97**, 337 (1988).
30. D.W. Davidson, S.K. Garg, S.R. Gough, Y.P. Handa, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, J.S. Tse and W.F. Lawson, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **50**, 619 (1986).
31. J.A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, *Energy and Fuels*, **12**, 197 (1998).
32. D.W. Davidson, C.I. Ratcliffe and J.A. Ripmeester, *J. Inclusion Phenom.*, **2**, 239 (1985).
33. C.I. Ratcliffe and J.A. Ripmeester, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1259 (1985).
34. J.A. Ripmeester, J.S. Tse, C.I. Ratcliffe and B.M. Powell, *Nature*, **325**, 135 (1987); K.A. Udachin, C.I. Ratcliffe, G.D. Enright and J.A. Ripmeester, *Supramol. Chem.*, **8**, 173 (1997).
35. J.A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8773 (1990).
36. C.A. Tulk, D.D. Klug and J.A. Ripmeester, *J. Phys. Chem.*, **A102**, 8734 (1998).
37. C.A. Tulk, Y. Ba, D.D. Klug, G. McLaurin and J.A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6475 (1999).
38. Y. Ba, C.I. Ratcliffe and J.A. Ripmeester, *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 201 (1999).
39. J.A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe, D.D. Klug and J.S. Tse, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **715**, 161 (1994).
40. T. Pietrass, H.C. Gaede, A. Bifone, A. Pines and J.A. Ripmeester, *J. Amer. Chem. Soc.*, **117**, 7520 (1995).
41. I.L. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe, G. MacLaurin, B. Simard, J.A. Ripmeester, *J. Phys. Chem.*, **A103**, 4969 (1999).

Институт молекулярных  
исследований им. Стисси  
Национальный научно-исследовательский  
совет Канады  
Оттава, Онтарио, Канада K1A 0R6  
E-mail: jar@ned1.sims.nrc.ca

Статья поступила  
4 февраля 1999 г.