**Актуальные проблемы спектроскопии ЯМР 15N**

***Станишевский В.В.1***

*Соискатель*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* *stvladislav@yandex.ru*

Настоящая работа посвящена анализу актуальных проблем использования спектроскопии ЯМР 15N для исследования структуры и свойств азотсодержащих соединений. Низкое природное содержание ядра 15N создает серьезные проблемы для использования спектроскопии ЯМР 15N на природном содержании азота, поэтому главная проблема состоит в поиске новых путей синтеза обогащенных по азоту соединений.

Разработаны оригинальные схемы синтеза серии 15N‑обогащенных соединений исходя из 15N‑обогащенных солей аммония и проведен полный анализ их спектров ЯМР 1Н, 13С и 15N. Данная методика была успешно применена для получения [15N]бензамида и дважды обогащенного [2H5, 15N]бензамида. Отработан двухстадийный синтез [15N]анилина из [15N]бензамида, позволяющий получить продукт с высокой химической и изотопной чистотой. Расшифрованы спектры ЯМР 13С изотопологов бензамида, определены КССВ с участием ядра 15N и определены изотопные химические сдвиги. Исходя из [15N]анилина разработана оптимальная схема синтеза [15N]индола [1]. Расшифровка всей совокупности одномерных и двумерных спектров позволила сделать однозначное отнесение сигналов и определить точные значения КССВ 1H-1H, 15N-1H, 13C‑15N.

Анализ литературных данных и полученные нами экспериментальные результаты показали, что химические сдвиги 15N и КССВ 1Н-15N, 13С-15N являются высоко информативными спектральными параметрами. Нами впервые показано, что изотопные химические сдвиги ядер 13С при замене ядра 14N на 15N могут дать важную информацию о структуре молекул.

Проведена серия квантово-химических расчетов химических сдвигов 15N и КССВ 13С‑15N для представительной серии конформационно-жестких азотсодержащих соединений. Разработан подход определения знаков КССВ с использованием статистической обработки полученных корреляционных зависимостей.

На примере бензамида показано, что использование обогащенных по азоту соединений может дать свободную от систематических ошибок и качественно новую информацию о динамике этих соединений в растворе.

Изучена серия [15N]обогащенных производных бензилиденанилина и бензиланилина, с заместителями в *орто-* положении от удаленного от азота кольца. Данные объекты могут быть использованы в качестве pH-индуцированных молекулярных переключателей. По нашим оценкам энергия молекулярного переключения [15N]ортофторбензилиденанилина составляет ~ 7 ккал/моль, что является одним из самых больших значений для молекулярных переключателей данного типа.

Таким образом, проведенные нами исследования подтверждают, что спектроскопия ЯМР 15N является мощным инструментом для установления структуры и свойств азотсодержащих соединений.

**Литература**

1. Stanishevskiy V.V., Shestakova A.K., Chertkov V.A. Synthesis and NMR spectra of [15N]indole // Chem. Heterocycl. Compd. 2023 принята к печати.

2. Stanishevskiy V.V., Shestakova A.K., Chertkov V.A. Analysis of 2D maps based on similarity in DFT-calculated vs experimental 13C–15N spin couplings for a representative sample of conformationally rigid and structurally fixed nitrogen-containing organic compounds // Appl. Magn. Reson. 2022. Vol. 53. P. 1693-1713.