

УДК 541.6 : 543.422.25 : 547.413.5—128.4

## СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АЛЛИЛЬНЫХ КАТИОНОВ

*Бахмутов В. И., Галахов М. В.*

Кратко обобщены результаты исследования методом ЯМР углеводородных аллильных катионов. Рассмотрены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  полифторированных аллильных катионов циклического и ациклического рядов и обсуждены спектральные признаки их образования в растворах. Рассмотрено влияние заместителей и положительного заряда на величины химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия  $^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  и  $^4J(^{19}\text{F}—^{19}\text{F})$  полифторированных аллильных катионов. Приведены данные об относительной стабильности полифторированных аллильных катионов, полученные методом ЯМР.

Библиография — 85 ссылок.

### Оглавление

I. Введение	1467
II. Спектры ЯМР и распределение заряда в углеводородных аллильных катионах	1468
III. Спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ полифторированных аллильных катионов	1473

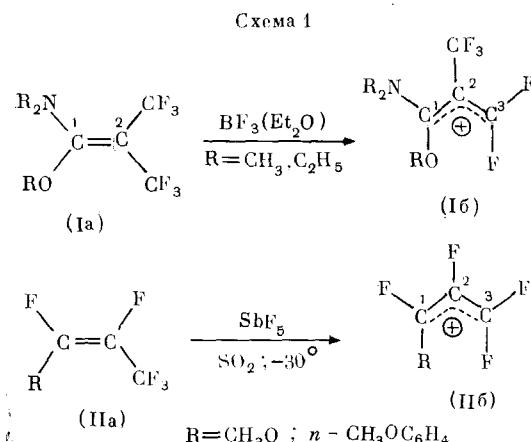
### I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование строения, термодинамической стабильности и реакционной способности карбениевых ионов остается одним из наиболее актуальных и быстро развивающихся направлений современной органической химии. С момента появления первых, ставших уже классическими, работ Ола (см., например, [1]), заложившего основы этой области и внесшего значительный вклад в ее развитие, в мировой литературе накоплен огромный материал о карбкатионах самой различной структуры, их свойствах, спектральных характеристиках и реакционной способности [2]. Решающую роль в становлении и развитии химии карбениевых ионов играет спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Результаты, полученные этим методом, по сути дела привели к формированию новых фундаментальных концепций в теории химической связи. С другой стороны, экспериментальные трудности фиксации и исследования заряженных органических частиц оказали известное влияние на совершенствование техники ЯМР-эксперимента и на поиск все новых закономерностей, связывающих спектральные и структурные характеристики органических молекул [3, 4].

Большой вклад в создание основных представлений в химии карбениевых ионов внесли исследования катионов аллильного типа. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  аллильного и 2-металлильного катионов, опубликованные в 1964 г. [5], вызвали лавинообразное развитие этой области, о чем свидетельствуют сотни публикаций, посвященных изучению строения положительно заряженных аллильных систем (см., например, [6—11]). Однако до самого последнего времени в мировой литературе практически отсутствовали сведения о полифторированных аллильных катионах, которые лишь предполагались в качестве промежуточных частиц в реакциях электрофильного алкенилирования фторолефинов в присутствии кислот Льюиса [12—14].

Теоретический интерес к полифторированным аллильным катионам может быть объяснен и следующими обстоятельствами. Как известно, прямое наблюдение  $\alpha$ -фтор- $\alpha,\alpha$ -дифенил- и  $\alpha,\alpha$ -дифтор- $\alpha$ -фенилметильных катионов методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  [8, 11] позволило выдвинуть концепцию о способности атома фтора стабилизировать положительный заряд, локализованный на соседнем атоме углерода. Однако эта концепция, убедительно обоснованная экспериментально на примере катионов алкильного

типа, долгое время находилась в явном противоречии с безуспешными попытками получения перфторированных аллильных катионов при действии пятифтотористой сурьмы на перфторпропилен [8, 14] и перфторциклогобутен [14, 15]. Перхлорированный аллил-катион был выделен в виде твердой соли  $C_3Cl_5AlCl_4$  [16], что и наводило на мысль о противоположном, по сравнению с хлором, дестабилизирующем влиянии фтора в случае аллильных систем [17]. Вместе с тем, введение в положение 1 перфторизобутилена и перфторпропена ярковыраженных электронодонорных групп позволяет гладко получить соответствующие катионы (схема 1) [14, 18].



Решению создавшейся таким образом неопределенности и посвящен настоящий обзор, основывающийся на литературе последних пяти лет.

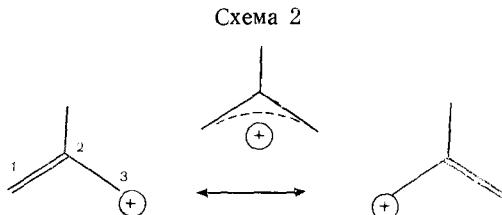
столичный зоопарк, основывающийся на литературе последних пяти лет.

Как известно, основным методом исследования карбкатионов и карбанионов является спектроскопия ЯМР, позволяющая не только зафиксировать появление заряженного центра в молекуле, но и подробно изучить структурные особенности образующейся частицы. Основанием для этого являются найденные к настоящему времени сравнительно простые закономерности, связывающие спектральные и структурные параметры органических молекул [3, 4]. В случае же ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  фторорганических соединений [19, 20] проблема спектро-структурных связей еще далека от решения. В связи с этим, предлагаемый обзор преследует и методическую цель — обобщить особенности спектров ЯМР полифторсодержащих алильных катионов.

## II. СПЕКТРЫ ЯМР И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА В УГЛЕВОДОРОДНЫХ АЛЛИЛЬНЫХ КАТИОНАХ

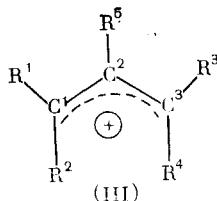
Перед обсуждением полифторированных аллильных катионов целесообразно кратко рассмотреть данные об углеводородных аллильных катионах, демонстрирующие возможности спектроскопии ЯМР при исследовании строения таких частиц в растворах.

Согласно существующей в настоящее время классификации [11] аллильные катионы могут быть отнесены к катионам классического типа с локализацией положительного заряда по концевым атомам углероду [21, 22], как это показано на схеме 2, из которой с очевидностью вытекает различие концевых и центрального атомов.



В соответствии с этим, анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  большого числа ациклических катионов общей формулы (III), приведенной на схеме 3 [23, 24, 26—28], показывает, что переход от предшественников (олефинов) к катионам сопровождается значительными слабопольными сдвигами (до 100 м. д.) сигналов  $^{13}\text{C}$  в положениях 1, 3, поэтому химические сдвиги ( $\delta$ )  $\text{C}(1, 3)$  всегда существенно больше  $\delta$  ядер  $\text{C}(2)$  в одном и том же катионе.

Схема 3



$$\begin{aligned}
 & R^{1-5} = \text{H} [5]; R^{1-4} = \text{H}, R^5 = \text{CH}_3 [5]; \\
 & R^{1,3,5} = \text{H}, R^{2,4} = \text{CH}_3 [23, 24]; R^{1,3,5} = \text{CH}_3, R^{2,4} = \text{H} [24] \\
 & R^{1,3,5} = \text{H}, R^{2,4} = \text{циклогексил} [23] \\
 & R^{1,2} = \text{CH}_3, R^{3-5} = \text{H} [23]; R^{1-3} = \text{CH}_3, R^{4,5} = \text{H} [27] \\
 & R^{1,3} = \text{Ph}, R^{2,4,5} = \text{H} [23] \\
 & R^{1-4} = \text{CH}_3, R^5 = \text{H} [24]; R^{1-5} = \text{CH}_3 [24] \\
 & R^{1-3} = \text{CH}_3, R^{2,4} = \text{H}, R^5 = \text{Ph} [24] \\
 & R^{1,2} = \text{CH}_3, R^{4,5} = \text{H}, R^3 = \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 [25] \\
 & R^1 = \text{CH}_3, R^{2-5} = \text{H} [26]; R^{1,2,5} = \text{CH}_3, R^{3,4} = \text{H} [27] \\
 & R^{1-3,5} = \text{CH}_3, R^4 = \text{H} [27]
 \end{aligned}$$

Таким образом, относительное положение сигналов  $\text{C}(1-3)$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  хорошо соответствует строению аллильных катионов, согласуется с расчетами *ab initio*  $\pi$ -электронной плотности атомов аллильной триады, и, следовательно, может с успехом использоваться для идентификации подобного рода частиц в растворах. Что же касается спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , то в этом случае такого однозначного соответствия схеме распределения заряда (схема 2) нет [5, 25]. Действительно, несмотря на то, что при переходе от предшественников к катионам в спектре ПМР и наблюдаются слабопольные смещения сигналов, тем не менее не редки случаи, когда  $\delta^1\text{H}$  при  $\text{C}(2)$  больше, чем при  $\text{C}(1, 3)$ , несущих положительный заряд. Такой эффект наблюдается, например, для простейшего аллильного катиона (III) с  $R^{1-5} = \text{H}$ ,  $\delta^1\text{H}$  при  $\text{C}(2)$  в котором равен 9,64 м. д., в то время как  $\delta^1\text{H}$  при концевых атомах углерода характеризуются меньшим значением ( $\delta = 9,0$  м. д.) [5]. На рис. 1 приведены диапазоны  $\delta^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  аллильных катионов (схема 3), что отчасти иллюстрирует вышеизложенное.

Изменение природы заместителей в аллильных катионах, естественно, приводит к перераспределению в них зарядовой плотности, что также находит отражение в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Так, последовательное введение метильных групп в аллильный катион (III) оказывает существенное влияние на положение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , причем так, что между наблюдаемыми значениями  $\delta^{13}\text{C}$  и рассчитанной методом *ab initio*  $\pi$ -зарядовой плотностью обнаруживается линейная зависимость [22]:

$$\delta^{13}\text{C} = (433 \pm 11) - (449,5 \pm 22,2) \cdot q^\pi, r = 0,97 \quad (1)$$

Соотношения подобного рода позволяют исследовать распределение зарядовой плотности в аллильных катионах [23], изображенных в табл. 1. Как видно,  $\delta$  концевых атомов углерода сравнительно близки в случае 1,3-дизамещенных катионов. В случае же 1,1-дизамещенных аллильных катионов разность  $\delta\text{C}(1) - \delta\text{C}(3)$  велика и может достигать 120 м. д., что и позволяет сделать заключение о неравномерном распределении заряда по атомам 1 и 3, а именно, о его преимущественной локализации

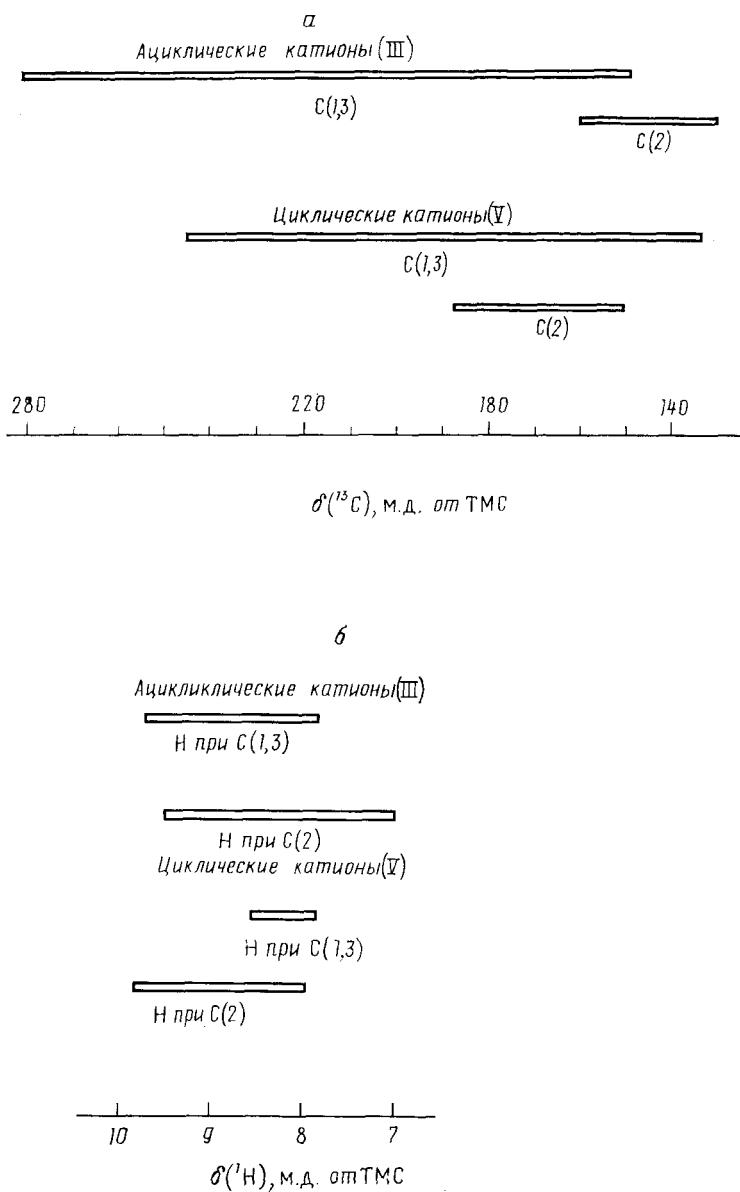
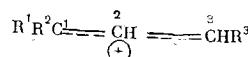


Рис. 1. Шкалы химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  (а) и  $^1\text{H}$  (б) углеводородных аллильных катионов

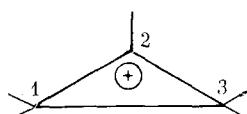
на С(1). При этом степень локализации заряда определяется природой заместителя и, исходя из значений  $\delta^{13}\text{C}(3)$ , уменьшается в следующем ряду: циклопропил  $\gg \text{Ph} > \text{CH}_3$  [23]. Действительно, в этом ряду  $\delta^{13}\text{C}(3)$  возрастает на 25 м. д. (отметим, что в подобных ситуациях корректным является сравнение величин  $\delta\text{C}(3)$ , а не С(1), к которому непосредственно присоединен варьируемый заместитель).

Основным механизмом стабилизации положительного заряда в ациклических аллильных катионах является  $p,\pi$ -сопряжение, приводящее к локализации заряда на концах аллильной триады. Однако при сокращении расстояния между концевыми атомами углерода принципиально возможным становится прямое перекрывание их орбиталей с увеличением резонансного вклада (IV), обеспечивающего появление положительного заряда на центральном атоме углерода (так называемое 1,3-взаимодействие [29]).

Таблица 1

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  аллильных катионов

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\delta^{13}\text{C}$ , м. д.	Ссылки
			$\text{C}(1)$ $\text{C}(2)$ $\text{C}(3)$	
цикло-Pr 	H H	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	227,0 139,4 194,7 196,9 136,5 205,1	[23]
	H	CH <sub>3</sub>	199,9 138,1 188,9	[28]
	H	CH <sub>3</sub>	193,2 137,1 184,8	[28]
	H	CH <sub>3</sub>	197,5 139,5 189,8	[28]
цикло-Pr	H	Ph	218,1 132,0 181,2	[23]
цикло-Pr	CH <sub>3</sub>	H	249,6 141,8 150,3	[23]
цикло-Pr	цикло-Pr	H	276,4 132,7 148,5	[23]
Ph	Ph	H	227,0 136,2 149,5	[23]
цикло-Pr	Ph	H	234,6 133,8 157,7	[23]



(IV)

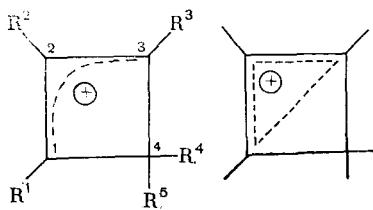
С точки зрения ЯМР такой способ стабилизации заряда, наряду с классическим, должен соответствовать выравниванию значений  $\delta\text{C}(1-3)$  и Н при данных атомах. По этой причине 1,3-взаимодействие, как способ стабилизации заряда, поначалу было привлечено для объяснения близости  $\delta^1\text{H}$  при С(1—3) простейшего аллильного катиона [5], которое однако не подтвердилось его квантовохимическими расчетами [30]. Исходя из чисто геометрических соображений, 1,3-взаимодействие можно ожидать для четырехчленных циклических катионов (V) (схема 4), исчерпывающая информация о которых получена в работах [31, 32]. Часть из этих данных приведена в табл. 2, из которой следует, что для рассматриваемых соединений, за исключением последнего, характерным является смещение сигналов  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  фрагмента С(2)—Н даже в более слабое поле, по сравнению с сигналами фрагмента С(1, 3)—Н.

Таблица 2

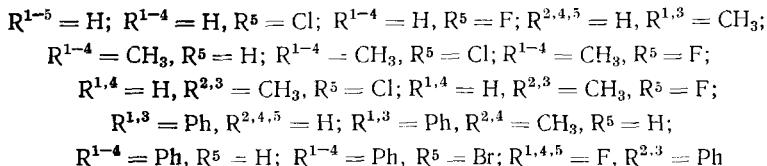
Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  замещенных циклобутенильных катионов (V) [31, 32]

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	$\text{R}^5$	$\delta^1\text{H}$ , м. д.				$\delta^{13}\text{C}$ , м. д.			
					$\text{H}(1)$	$\text{H}(2)$	$\text{H}(3)$	$\text{H}(4)$	$\text{C}(1)$	$\text{C}(2)$	$\text{C}(3)$	$\text{C}(4)$
H	H	H	H	H	7,95	9,72	7,95	4,53	133,5	187,6	133,5	54,0
H	H	H	Cl	H	8,38	9,80	8,38	6,62	141,6	178,7	141,6	63,7
H	H	H	F	H	8,58	9,90	8,58	6,92	136,7	173,8	136,7	86,8
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	2,93	8,03	2,93	3,90	197,6	163,1	197,6	51,4

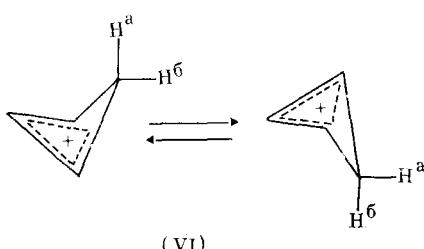
Схема 4



(V)



Таким образом, данные ЯМР первых трех катионов позволяют предположить для них распределение положительного заряда по всей аллильной системе, как это показано на схеме 4. Введение же метильных групп в положения 1,3 циклобутенильных катионов изменяет ситуацию и, как видно из табл. 2, приводит к смещению резонанса C(1,3) и C(2) в слабое и сильное поля, соответственно, приближая тем самым их спектральные параметры к параметрам ациклических аллильных катионов (табл. 1). Следовательно, согласно данным ЯМР, вероятность 1,3-перекрывания зависит от природы заместителей в положениях 1,3 и уменьшается при увеличении их способности стабилизировать положительный заряд на  $\alpha$ -углеродном атоме. Действительно, аналогичным «спектральным» действием обладают и такие заместители как Ph и F [31, 32]. Здесь необходимо заметить, что вышеописанные рассуждения авторов [31, 32] основаны на соотношении «химический сдвиг — заряд атома» типа (1), сохраняющемся в ряду рассматриваемых катионов. Однако известно, что химические сдвиги ядра  $^{13}\text{C}$ , занимающего  $\alpha$ -положение по отношению к атому углерода с гибридизацией  $sp^2$ , в четырехчленных циклах аномально высоки [33]; это обусловлено уникальностью структурных и орбитальных свойств четырехчленного цикла, что приводит к дополнительному возрастанию парамагнитной составляющей константы экранирования  $^{13}\text{C}$ . Иными словами, близость 6 ядер C(1, 2, 3) или наблюдение сигнала C(2) даже в более слабом поле по отношению к сигналам C(1, 3) могут быть вызваны и этой причиной, а не уникальностью распределения зарядовой плотности. Однако магнитная неэквивалентность протонов  $H^a$  и  $H^b$  циклобутенильного катиона (VI), которая проявляется в спектре ЯМР при низкой температуре [31] и указывает на непланарное строение кольца, позволяет считать выводы [31, 32] корректными.

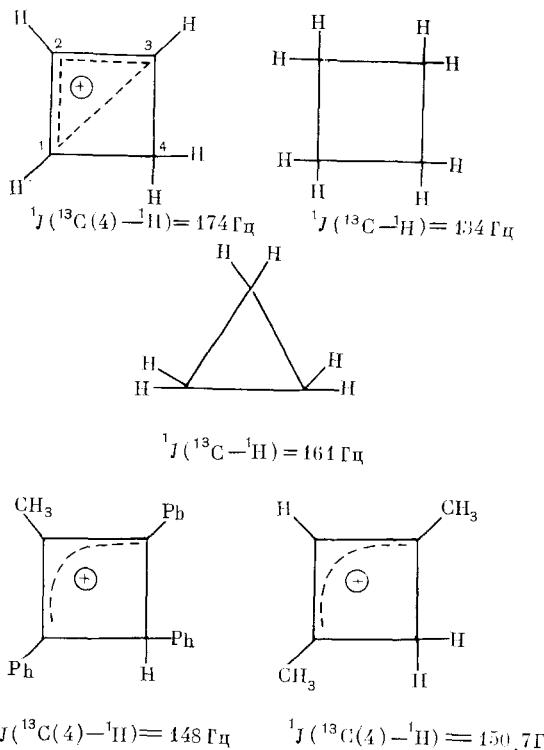


(VI)

Об этом свидетельствует и изучение зависимости  $\delta^{13}\text{C}$  аллильной триады циклических катионов от размера цикла [35], которое показало, что 1,3-взаимодействие ярко выражено лишь в циклобутенильном катионе и не проявляется в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  пяти- и шестиленных структур.

Обсуждая вопрос об 1,3-взаимодействии, интересно рассмотреть, каким образом такое перекрывание отражается на константах спин-спинового взаимодействия  $J(^{13}\text{C}—^1\text{H})$ , которые в циклоалканах крайне чувствительны к угловым деформациям и возрастают при уменьшении размера цикла [34]. Известно, что  $^1J(^{13}\text{C}—^1\text{H})$  увеличиваются при появлении на атоме углерода положительного заряда, причем, главным образом, за счет ферми-контактного вклада [4]. В связи с этим, рассмотрим значения прямых  $J(^{13}\text{C}—^1\text{H})$ , характеризующих незаряженный атом углерода в положении 4 циклобутенильных катионов и несущих в себе информацию о геометрическом строении цикла. Как видно из схемы 5  $^1J(^{13}\text{C}(4)—^1\text{H})$  циклобутенильного катиона, равная 174 Гц, намного превышает аналогичную константу в циклобутане и лишь незначительно — в циклопропане (схема 5).

Схема 5



Замещение же атомов водорода в положениях 1,3 на метильные и фенильные группы приводит к уменьшению величины прямой  $J(^{13}\text{C}(4)—^1\text{H})$ , что соответствует уменьшению степени 1,3-взаимодействия.

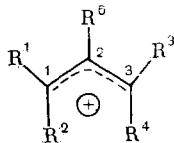
Таким образом, завершая данную часть обзора, можно констатировать, что спектроскопия ЯМР (и прежде всего на ядрах  $^{13}\text{C}$ ) позволяет получать уникальную и достоверную информацию о строении аллильных катионов в растворах.

### III. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР $^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АЛЛИЛЬНЫХ КАТИОНОВ

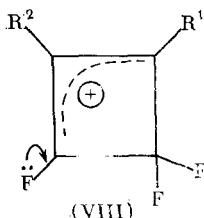
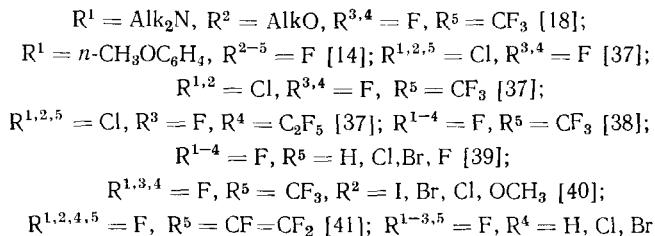
Как было сказано выше, первые попытки получения перфторированных аллильных катионов действием  $\text{SbF}_5$  на перфторпропилен и перфторциклогексан в среде  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_2\text{FCl}$  к успеху не привели [8, 14, 15], несмотря на то, что некоторые фторированные циклические и ациклические аллиль-катионы, содержащие в положении 1 электронодонорные группы, были получены в сходных условиях и охарактеризованы методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  [13, 15, 18, 36]. Однако в последние годы применение того

же методического приема (обработка  $SbF_5$  фторолефинов в среде  $SO_2FCI$  или в массе  $SbF_5$ ) позволило синтезировать целый ряд полифторсодержащих аллильных катионов, включая перфтораллильный и перфторметаллильный катионы (ссылки на схеме 6). Некоторые из них оказались стабильными и долгоживущими частицами даже при комнатной температуре. В связи с этим остается непонятным отрицательный результат работ [8, 14, 15], обусловленный, как можно полагать, недостаточной степенью очистки  $SbF_5$  и  $SO_2FCI$ .

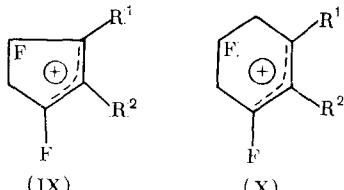
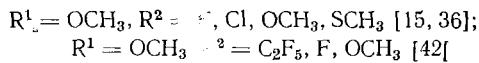
Схема 6



(VII)



(VIII)



(IX)

(X)



На схеме 6 представлены известные к настоящему времени полифторсодержащие аллильные катионы, а на рис. 2 — шкалы  $^{13}C$  и  $^{19}F$ , характеризующие данные частицы. Анализ спектральных характеристик ациклических катионов (VII) позволяет сделать следующие обобщения. При переходе от предшественников-фторолефинов к аллильным катионам в спектрах ЯМР  $^{13}C$  регистрируются слабопольные смещения сигналов C(1) ( $\Delta\delta=20-80$  м. д.) и C(3) ( $\Delta\delta=50-65$  м. д.) при практическом сохранении положения C(2) (для этого сигнала наблюдаются малые изменения  $\delta$ , как в слабое, так и в сильное поля в зависимости от природы олефина и катиона), что свидетельствует о локализации заряда на концевых фрагментах аллильной системы. Об этом же говорит и сам факт наблюдения сигналов C(1, 3) в более слабом поле, чем C(2) (рис. 2). Аналогичные эффекты характерны и для спектров ЯМР  $^{19}F$ .

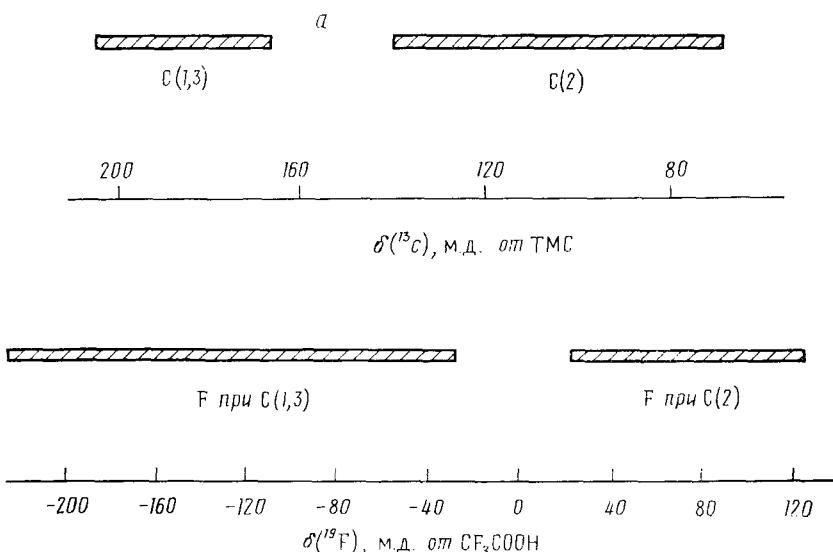
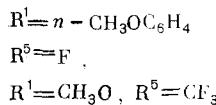
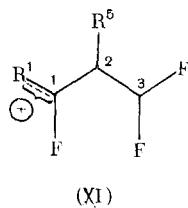


Рис. 2. Шкалы химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  (а) и  $^{19}\text{F}$  (б) полифторированных аллильных катионов

Исключение составляют спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  катионов, изображенных на схеме 1. Например, при переходе от олефинов (IIа) к соответствующим катионам (IIб) для ядер  $^{19}\text{F}$  в положении 3 характерны весьма малые слабопольные сдвиги при слабопольном смещении  $^{19}\text{F}$  при C(1) более чем на 90 м. д., что отвечает локализации заряда на атоме C(1) в структуре (XI) [14].

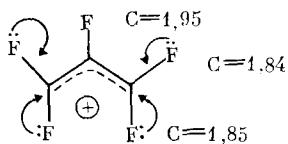


Аналогичный вывод о преимущественной локализации положительного заряда в положении 1 сделан для катиона (VII) с  $\text{R}^{1,3,4}=\text{F}$ ,  $\text{R}^5=\text{CF}_3$  и  $\text{R}^1=\text{OCH}_3$  по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  [40]. В этом случае при переходе от предшественника к катиону в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается слабопольное смещение сигнала  $\text{OCH}_3$ -группы ( $\Delta\delta=15$  м. д.). Кроме того, данный катион характеризуется быстрым вращением вокруг связи  $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ , затормозить которое удается лишь при  $-70^\circ$  в шкале времени ЯМР  $^{19}\text{F}$  (188,3 МГц).

Рассмотрение обобщенных спектральных параметров, представленных на рис. 1 и 2, позволяет констатировать, что в случае полифторированных аллильных катионов сигналы C(1) и C(3), несущих положительный заряд, регистрируются в более сильном поле по сравнению с их углеводородными и хлорсодержащими аналогами [37, 39]. С другой стороны, сигналы ядер  $^{19}\text{F}$  при атомах C(1, 3) фторированных аллил-катионов наблюдаются в весьма слабых полях и их х. с. достигают значений  $-200$  м. д. от  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Данные особенности спектров ЯМР катионов (VII) объясняются участием атомов фтора в делокализации положительного заряда путем обратной подачи  $p$ -электронной плотности

(схема 7), что подтверждается расчетами зарядового распределения методами INDO [43] и MNDO [41, 44].

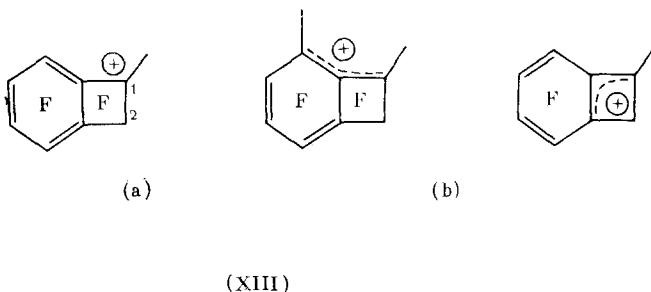
Схема 7



Отметим, что, согласно расчету *ab initio*, введение атома фтора в положение 1 простейшего аллильного катиона приводит к повышению его стабильности на 2,8 ккал/моль [45].

Практически аналогичные изменения в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  наблюдаются при переходе от исходных циклических олефинов к соответствующим катионам (VIII) — (X) [15, 36, 42]. При описании делокализации положительного заряда в циклобутенильном катионе (VIII) с  $\text{R}^1=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{F}$  [15] предполагалось 1,3-взаимодействие на основании слабопольного сдвига  $^{19}\text{F}$  в положении 2, наблюдавшегося при переходе от предшественника к катиону. Однако исследование спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  ряда циклических аллильных катионов (VIII) — (X), содержащих четырех-, пяти- и шестичленные фрагменты, не подтвердило этого предположения. Показано, что сигнал  $\text{C}(2)$  таких катионов лежит в более сильных полях по сравнению с сигналами  $\text{C}(1, 3)$ , причем разность их химических сдвигов ( $\delta\text{C}(1, 3)-\delta\text{C}(2)$  равна 36–63 м. д.) [42].

Таким образом, в последние годы накоплен экспериментальный и теоретический материал, который позволяет не только утвердительно ответить на дискутирующийся ранее вопрос о существовании полифторированных аллильных катионов как кинетически независимых частиц, но и представить распределение в них положительного заряда. К сожалению, в литературе до сих пор отсутствуют сведения о перфторциклобутенильном катионе [14, 15]. Его единственным, и то чисто умозрительным аналогом, является перфторбензциклобутенильный катион (XII), зафиксированный методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  [46], которому авторы приписывают структуру карбениевого иона (XIIa), основываясь на большом смещении резонанса  $^{19}\text{F}$  при  $\text{C}(1)$ , наблюдаемом при переходе от предшественника к катиону ( $\Delta\delta=145$  м. д.).

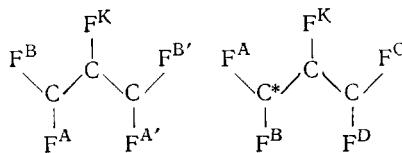


### 1. Особенности спектров ЯМР $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}$ полифторированных ациклических аллильных катионов

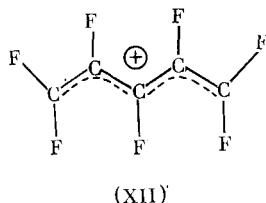
Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторорганических соединений характеризуются большими значениями  $J$ , которые достигают величин сотен герц [19, 47]. Именно по этой причине часто возникают ситуации, когда разности химических сдвигов ( $\Delta\nu$ ) становятся соизмеримыми с величинами констант спин-спинового взаимодействия ( $J/\Delta\nu \geq 0,1$ ), что приводит к появлению спектров ЯМР сильносвязанных спиновых систем [48], в которых разности частот поглощений спектральных линий не соответствуют реальным  $J$ . Отсюда следует, что для получения истинных значений  $\delta$  и  $J$ ,

а следовательно, для идентификации структуры необходим полный квантовомеханический расчет подобных структур [49]. Поясним это на нескольких примерах. В работе [37] отмечалось, что после добавления  $SbF_5$  к перфторпропилену в спектре ЯМР  $^{19}F$  появляются сложные мультиплеты в области  $-89 \div -100$  и  $+117$  м. д. (от  $CF_3COOH$ ), которые позднее [39] идентифицированы как спектр пягиспиновой системы типа  $AA'BB'K$  (схема 8), что и позволяет теперь однозначно утверждать образование перфтораллильного катиона в данной смеси

Схема 8

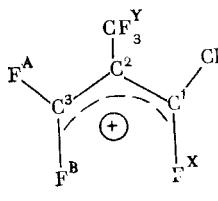


Аналогично, совпадением теоретического спектра семиспиновой системы с содержащим более 140 полос экспериментальным спектром доказывается образование перфторпентадиенильного катиона, существующего в растворе в виде *s*-*транс*-*s*-*транс*-изомера (XIII).



(XIII)

Это подтверждается и квантовохимическими расчетами методом МПДП [41], согласно которым *s*-*транс*-*s*-*транс*-структура энергетически более выгодна. Интересным, в смысле сложности интерпретации, является спектр ЯМР  $^{19}F$  *цис*-изомера 1-Cl-2-трифторметилаллильного катиона (XIV).



(XIV)

Так, в области  $-144$  м. д. в этом спектре можно наблюдать шесть сигналов (рис. 3), каждый из которых расщеплен в квартет с неэквидистантным расположением линий. Проведенный расчет спектра [40] позволил классифицировать данный мультиплет как X-часть системы  $ABXY_3$ , получить истинные значения КССВ и тем самым идентифицировать исследуемый катион. Таким образом, главной особенностью спектров ЯМР  $^{19}F$  ациклических фторированных аллильных катионов является их сложный характер. Также сложны и спектры ЯМР  $^{13}C$  этих катионов, особенно в случае симметричных 2-замещенных структур (VII) с  $R^{1-4}=F$  [38, 39]. Проиллюстрируем это на примере перфтораллильного катиона (схема 8). Выше говорилось, что спектр ЯМР  $^{19}F$  данного катиона отвечает спиновой системе  $AA'BB'K$  и, по этой причине, является строго симметричным. При переходе же к ЯМР  $^{13}C$ , спектр теряет симметрию и рассчитывается как X-часть уже другой спиновой системы, а именно  $ABCDKX$  (схема 8) [39]. Такое изменение типа спиновой системы, образуемой ядрами  $^{19}F$ , обусловлено спецификой регистрации спектров  $^{13}C$ , а именно, изотопным сдвигом при переходе от  $^{12}C$  к  $^{13}C$  [50—52] и связанной с этим потерей симметрии молекулы. Изотопный сдвиг ядер фтора для всех 2-замещенных аналогов перфтораллильного

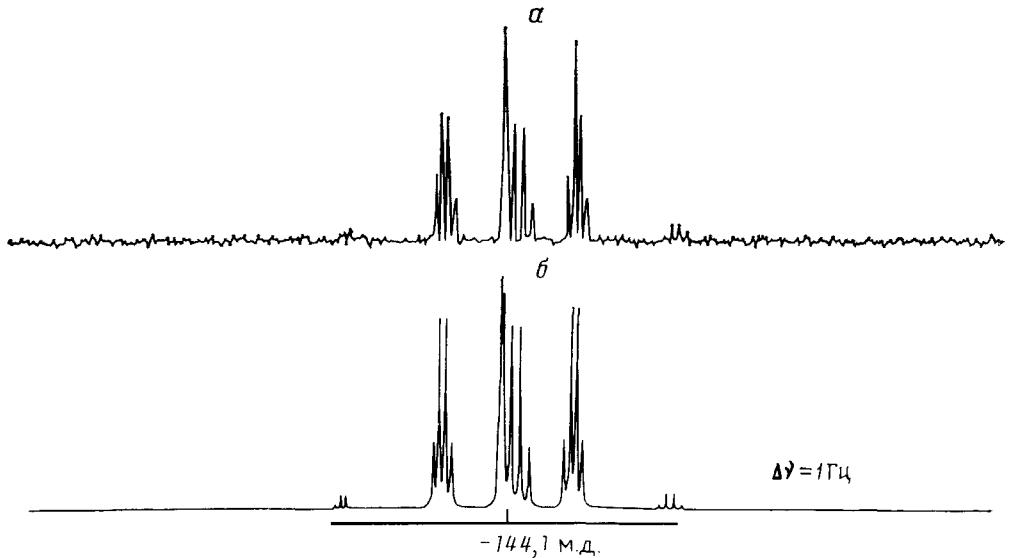


Рис. 3. Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры X-части спиновой системы типа  $\text{ABXY}_3$  катиона (XIV) [40]

катиона составляет 0,11 м. д. [39]. В заключение отметим еще раз, что несмотря на непростую процедуру расчета спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  фотированных аллильных катионов, требующую известных затрат времени, такой подход совершенно необходим как для установления факта их образования в растворах, так и для получения точных значений их спектральных характеристик, включая знаки  $J$ , знание которых позволяет изучать закономерности, связывающие спектральные и структурные параметры. Некоторые из таких закономерностей описываются ниже.

## 2. Соотношение «химический сдвиг $^{13}\text{C}$ — заряд атома» на примере полифторированных аллильных катионов и олефинов

Одним из центральных вопросов спектроскопии ЯМР является взаимосвязь между величинами  $\delta$  и электронным распределением в молекулах. Согласно [53], константа экранирования магнитно активного ядра может быть представлена в виде суммы трех членов (уравнение 2),

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_a \quad (2)$$

где  $\sigma_d$  — диамагнитный вклад,  $\sigma_p$  — парамагнитный вклад и  $\sigma_a$  представляет собой сумму констант экранирования, обусловленного магнитной анизотропией связей, влиянием растворителя и т. д. Представления о константе экранирования ядер  $^{13}\text{C}$  [54—56] позволяют считать, что в этом случае определяющую роль играет парамагнитный вклад, который выражается упрощенным уравнением (3) [56]:

$$\sigma_p = (-e^2 h / 2m^2 c^2 \Delta E) \langle r^{-3} \rangle (Q_{AA} + \Sigma Q_{AB}) \quad (3)$$

где  $e$ ,  $h$ ,  $m$ ,  $c$  — известные константы,  $\Delta E$  — средняя энергия возбуждения,  $r$  — расстояние между ядром и  $2p$ -электронами,  $Q_{AA}$  и  $Q_{AB}$  — элементы матрицы «зарядовая плотность/порядок связи». Первое сообщение о наблюдении корреляции между экспериментально измеренными  $\delta^{13}\text{C}$  и зарядом ( $q^t$ ) (4) поступило после сопоставления спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  ароматических молекул с рассчитанной по Хюккелю  $\pi$ -зарядовой плотностью [57].

$$\delta^{13}\text{C} = A \cdot q^t + B \quad (4)$$

$$A = 160 \text{ м. д./эл}$$

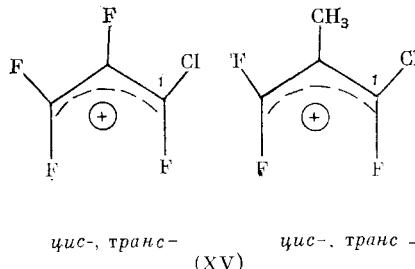
Данная линейная зависимость объясняется тем, что главным зарядо-за-

висимым членом в уравнении (3) является  $\langle r^{-3} \rangle$  ( $\Delta E$  и  $Q$  остаются постоянными при переходе от одного соединения к другому); это подтверждается расчетами зарядов атомов и параметров  $r$  для большого числа органических соединений [58, 59]. Среди опубликованных позднее работ, посвященных изучению соотношения «химический сдвиг  $^{13}\text{C}$  — заряд атома» (например, [59—63]), особый интерес, на наш взгляд, представляет работа [59], в которой это соотношение проанализировано для 20 органических соединений (50 значений  $\delta$ ), включая ароматические катионы и анионы. Полученные результаты показали: 1) величина коэффициента  $A$  в уравнении (4) зависит от используемого для расчета метода МО ЛКАО; 2) изменение характера химической связи и геометрии при переходе от одного соединения к другому не позволяет описать соотношения « $\delta^{13}\text{C}$  — заряд» в виде простых линейных уравнений типа (4) вследствие изменения в уравнении (3) не только  $r$ , но и других параметров; 3) при анализе соотношения типа « $\delta^{13}\text{C}$  — заряд» необходимо принимать во внимание диамагнитную составляющую константы экранирования. Суммируя вышесказанное, можно заключить, что совершенно неясно, каким образом упрощенное, но все же сложное уравнение (3) на практике часто сводится к простым уравнениям типа (4). Тем не менее это установлено для многих классов органических соединений и даже есть предложения по использованию таких соотношений для машинного анализа спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  [64].

В цитируемой выше работе [59] сообщается об отклонении фторосодержащих соединений от найденных там корреляций  $\delta^{13}\text{C}$  — заряд>. Это касается, например,  $\delta \text{C}(1)$  1-фторбензциклопропанового катиона. С другой стороны показано, что при переходе от фторированных олефинов к соответствующим аллильным катионам (VII) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдаются слабопольные смещения резонанса  $\text{C}(1, 3)$  [38, 39] и, наоборот, при образовании карбанионов из фторированных циклоалканов для углерода, несущего отрицательный заряд, характерны сильнопольные сдвиги, достигающие 70 м. д. [65]. Таким образом, имеются основания для поиска корреляций типа (4) и в случае фторорганических соединений. В работах [41, 44, 66] рассчитаны методом МО ЛКАО МПДП геометрия и распределение зарядовой плотности в полифторсодержащих олефинах и аллильных катионах ациклического ряда. Это позволило проанализировать [67] 27 значений  $\delta^{13}\text{C}$  в зависимости от общего атомного заряда  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода ( $q'$ ) и обнаружить линейное соотношение (5):

$$\delta_{^{13}\text{C}} = (84,2 \pm 7,5) \cdot q^t + (124,4 \pm 3,8), \quad r = 0,93 \quad (5)$$

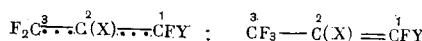
которое может быть использовано для оценки заряда атомов по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ . От найденной корреляции в наибольшей степени отклоняются  $\delta$  ядер  $^{13}\text{C}(1)$  в катионах (XV), т. е. для тех атомов, которые непосредственно присоединены к заместителю, в данном случае к атому Cl.



Действительно, при переходе от перфторированных аналогов к катионам (XV) положительный заряд на С(1) падает вследствие поляризации связи С—Cl по σ-остову [44], в то время как  $\delta^{13}\text{C}$  существенно увеличивается (на 20 м. д.). Такой эффект возрастания  $\delta\text{C}(1)$  при замещении фтора на более «тяжелый» галоген вообще характерен для 1-галогенпроизводных перфтораллильного и перфторметаллильного катионов

Таблица 3

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  атомов С(1) аллильных катионов и их предшественников  
(м.д. от ТМС<sub>внешн</sub>)



Катион		$\delta^{13}\text{C}$	Олефин		$\delta^{13}\text{C}$	Ссылки
X	Y		X	Y		
F	F	170,2	F	F	153,2	[39]
F	Cl*	187,6; 191,0	F	Cl*	140,8; 142,5	[68]
F	Br*	187,6; 193,4	F	Br*	130,3; 133,7	[68]
CF <sub>3</sub>	F	176,1	CF <sub>3</sub>	F	157,0	[38]
CF <sub>3</sub>	Cl*	202,2; 201,0	CF <sub>3</sub>	Cl	159,6	[40]
CF <sub>3</sub>	Br*	205,0; 202,7	CF <sub>3</sub>	Br	150,0	[40]
CF <sub>3</sub>	I*	197,5; 194,6	CF <sub>3</sub>	I	121,6	[40]
CF <sub>3</sub>	Cl**	214,3				[37]

\* Приведено два значения для *цис*- и *транс*-изомеров соответственно; \*\* 1-дихлорперфторметаллильный катион.

(табл. 3), являясь, таким образом, противоположным по знаку обычно наблюдаемому в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  эффекту «тяжелого» атома (см., например, [4]), который проиллюстрирован здесь на примере фторолефинов в табл. 3. Для выяснения причины отклонения  $\delta^{13}\text{C}$  атомов С(1) катионов (XV) от зависимости (5) в работе [67] оценены по методу [69] диамагнитные вклады в константу экранирования, а затем, после внесения диамагнитной поправки ( $\delta_{\text{эксп}} - \delta^0 = \delta^p$ ), полученные значения вновь сравнены с общим зарядом  $q^t$ . Как оказалось, внесение этой поправки улучшает ситуацию, но за исключением тех же точек  $\delta\text{C}(1)$  для (XV). Таким образом, остается полагать, что при переходе к 1-галогензамещенным полифторированным аллильным катионам  $\delta\text{C}(1)$  определяется не столько изменением заряда (или иначе параметра  $\langle r^{-3} \rangle$ ), сколько изменением орбитальных свойств атома С(1), замещенного атомом галогена [67].

### 3. Константы спин-спинового взаимодействия $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ полифторированных аллильных катионов

Большую роль в установлении структуры органических соединений и исследовании их электронного строения методом ЯМР играют константы спин-спинового взаимодействия [3]. По этой причине правомочен анализ  $J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  полифторированных аллильных катионов с целью выявления их характеристичности по отношению к данному классу соединений. Как следует из анализа спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , опубликованных в работах [14, 18, 37—41, 68], геминальная  $J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  ( $J_{\text{гем}}$ ) резко увеличивается при переходе от фторированных олефинов (10—60 Гц) к соответствующим катионам (VII) (160—245 Гц), что можно использовать как спектральный признак образования данных катионов. Отметим, что  $J_{\text{гем}}$  аллильных катионов и фторалканов близки по своим величинам. Это обстоятельство может быть обусловлено тем, что угол F—С(1, 3)—F в ациклических фтораллильных катионах близок к тетраэдрическому и, согласно МПДП-расчету, проведенному с полной оптимизацией геометрии, равен 110—112° [41, 44]. В отличие от  $J_{\text{гем}}$ , вицинальные (через три связи)  $J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  полифторированных аллильных катионов не являются характеристическими. Действительно, они приблизительно равны в исходных олефинах ( ${}^3J_{\text{цис}}=6—40$  Гц,  ${}^3J_{\text{транс}}=117—143$  Гц) и в ациклических катионах (VII) ( ${}^3J_{\text{цис}}=8—30$  Гц,  ${}^3J_{\text{транс}}=90—124$  Гц).

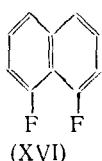
Неотъемлемым признаком образования фторированных аллильных катионов ациклического ряда следует считать появление в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  значительных по величине констант дальнего (через 4 связи) спин-спинового взаимодействия  $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$  (табл. 4), которые при *цис*-*цис*-расположении взаимодействующих ядер более чем вдвое превышают

Таблица 4

 $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  аллильных катионов (VII) (схема 6)  
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{F}$  [73]

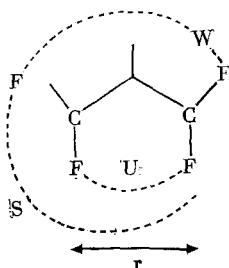
$\text{R}^5$	$\text{R}^3$	$J, \text{Гц}$				$r, \text{\AA}$
		«U»	«W»	«S»	$J^{\text{пр}}$	
H	F	-122,4	-92,4	-22,2	-100,2	2,975
F	F	-140,3	-104,5	-30,9	-109,4	2,907
$\text{OCH}_3$	F	-157,6	-101,3	-35,6	-122,0	2,860
Cl	F	-149,6	-92,0	-29,3	-120,3	2,850
Br	F	-150,7	-87,7	-29,4	-121,3	2,821
F	Br	-156,0	—	-42,0	-114,0	2,821
$\text{CF}_3$	F	-146,7	-83,8	-23,2	-123,5	2,775
$\text{CE}_3$	Cl	-175,3	—	-31,5	-143,8	2,644
$\text{CF}_3$	Br	-173,4	—	-36,9	-136,5	2,634

$^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  в изоструктурном, но не содержащем заряд фрагмента 1,8-дифторнафталина (XVI) [70].



Отметим, что в перфторпентадиенильном катионе (XIII) наблюдаются  $J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  через 6 связей, равные 10—12 Гц [71]. Как известно  $J$  через три и более связей сильно зависит от взаимной ориентации химических связей по пути взаимодействия [19, 49, 72]. Таблица 4 иллюстрирует это положение для полифторированных аллильных катионов. Из представленных данных следует, что  $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  по абсолютной величине уменьшается в ряду: «U»>«W»>«S» (схема 9), не изменяя при этом своего знака [73].

Схема 9



Отклонение от хорошо известного для протон-протонных КССВ W-правила [49] объясняется спин-спиновым взаимодействием «через пространство» в случае *цис-цис*-ориентации. (Примеры, механизмы и полуэмпирические теории передачи спиновой информации в обход химических связей могут быть найдены в работах [72, 74—80].) Действительно, показано [73], что «пространственный» вклад ( $J^{\text{пр}}=J^U-J^S$ ) в  $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$  при *цис-цис*-ориентации (табл. 4), выделенный в работе [71], уменьшается с ростом межъядерного расстояния  $r$  (схема 9), определенного методом ЛО ЛКАО МПДП [44, 73]. При этом экспериментальная зависимость, с учетом знака  $J$ , наилучшим образом аппроксимируется выражением (6), физический смысл которого можно трактовать в терминах прямого перекрывания  $p$ -электронных облаков пространственно сближенных атомов фтора.

$$J^{\text{пр}} = -431 (\pm 50) \cdot \exp(-0,16 \cdot r^2) + 1,2 \quad (6)$$

Следует отметить, что функцией аналогичного вида описывается зависимость интеграла перекрывания в молекуле фтора при расстояниях между атомами, превышающих сумму ван-дер-ваальсовых радиусов [73]. При расчете  $J(^1\text{H}—^1\text{H})$  через 5 химических связей на базе ферми-контактного механизма в *s*-*cis*-конформации бутадиена также получена зависимость  $^5J(\text{H}—\text{C})$  от межъядерного расстояния гауссова типа [81]. Таким образом, имеются основания полагать, что взаимодействующие через пространство ядра можно рассматривать в качестве «магнитных зондов» для «прощупывания» формы перекрывающейся части электронных облаков.

#### 4. Константы спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}—^{19}\text{F}$ полифторированных аллильных катионов

Накопление обширного материала по влиянию различных факторов на величины констант прямого спин-спинового взаимодействия (через одну химическую связь) с участием ядер  $^{13}\text{C}$  лежит в основе их использования для установления структуры органических соединений методом ЯМР [3]. Спектральные данные о полифторированных олефинах и аллильных катионах (VII) позволяют сделать некоторые обобщения и для констант  $^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$ , характеризующих  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода и атомы с гибридизацией, близкой к  $sp^2$ . В работах [37–40, 42] отмечается существенное (до 100 Гц) увеличение  $^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  при переходе от фторолефинов к соответствующим аллильным катионам (речь идет об атомах углерода, несущих положительный заряд). При этом сами величины констант ациклических и циклических катионов (VII) — (X) лежат в диапазоне от 310 до 410 Гц. Отметим, что эти величины значительно превышают значения прямых  $J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$ , наблюдаемые в спектрах ЯМР родственных полифторированных аренониевых ионов [82, 83]. (Сказанное выше относится к увеличению значений КССВ по абсолютной величине, так как  $^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  отрицательна [3, 83].) В работе [68] проведен анализ более 30 значений прямых  $J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  фторсодержащих олефинов и аллил-катионов, на основании которого установлена тенденция их увеличения при возрастании положительного заряда на  $sp^2$ -гибридизованном атоме С и уменьшении отрицательного заряда на соседнем с ним атоме фтора, которая выражается двухпараметровой корреляцией [7].

$$^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F}) = 92 \cdot q^c + 501 \cdot q^f + 325, r = 0,89 \quad (7)$$

Однако большее практическое значение, по-видимому, может иметь однопараметровое уравнение (8), позволяющее оценивать атомный заряд С, используя доступные спектральные данные.

$$^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F}) = 122 \cdot q^c + 277; r = 0,84; \quad (8)$$

Увеличение  $^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  при появлении на С(1, 3) положительного заряда соответствует, в принципе, возрастанию *s*-характера данных атомов в результате отщепления атома фтора от исходного олефина и последующей делокализации *p*-электронной плотности, т. е. трактуется в рамках ферми-контактного механизма [19]. Однако в рамках этого механизма трудно объяснить то, что в катионах (XV)  $^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  больше, чем  $^1J(^{13}\text{C}^3—^{19}\text{F})$ , несмотря на меньший положительный заряд, локализованный на С(1) (табл. 5). Более того, для 1-замещенных фторированных олефинов и аллильных катионов характерно возрастание прямой  $J$  при уменьшении электроотрицательности гетероатома заместителя (табл. 6). Однако в каждом конкретном случае прямая  $J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  в катионе существенно больше по сравнению с олефином. Такой непростой характер изменения  $J$  под влиянием заместителя и при переходе от олефинов к катионам, по-видимому, можно объяснить несогласованным изменением ферми-контактного и спин-орбитального вкладов [68], которые, как показывают квантовохимические расчеты [83], практически равны при взаимодействии через одну химическую связь. Несмотря на это, обсуж-

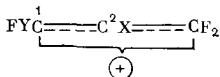
Таблица 5

Константы спин-спинового взаимодействия  $^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  и общие атомные заряды (МО ЛКАО МПДП) полифторированных аллильных катионов [68]

Структура	Изомер	КССВ, Гц	$q_{\text{C}}$ , ед. заряда электрона
$\begin{array}{c} \text{F}_2\overset{3}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}(\text{F})=\overset{1}{\text{C}}\text{FCl} \\ \oplus \end{array}$	<i>цис</i>	—375,9 C (1)	+0,469
		—254,0 C (2)	-0,047
		—354,7 C (3)	+0,669
		—375,7 C (1)	+0,455
		—274,0 C (2)	-0,042
		—357,9 C (3)	+0,666
	<i>транс</i>	—386,2 C (1)	+0,514
		—360,7 C (3)	+0,716
		—384,0 C (1)	+0,530
		—356,2 C (3)	+0,724

Таблица 6

Прямые КССВ  $^1J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  фрагмента С (1)—F фторолефинов  $\text{FYC}^1=\text{C}^2\text{X}=\text{CF}_3$ , аллильных катионов



и электроотрицательность  $E$  заместителя  $Y$  [68]

$X$	$Y$	$^1J$ олефин, Гц	$^1J$ катион, Гц	$E$
F	F	—272,8	—354,0	4,0
F	H	—291,4*	—364,5*	2,1
F	Cl	—304,0*	—375,9*	3,2
F	Br	—323,0*	—397,5*	3,0
$\text{CF}_3$	F	—306,3	—360,0	4,0
$\text{CF}_3$	$\text{OCH}_3$	—306,7*	—363,2**	3,4
$\text{CF}_3$	Cl	—322,0	—385,1**	3,2
$\text{CF}_3$	Br	—342,6*	—400,4**	3,0
$\text{CF}_3$	I	—351,2*	—408,8**	2,7

\* *транс*-Расположение F—C—C—X или  $\text{CF}_3$ —C—C—X; \*\* усредненное значение для *цис*- и *транс*-изомеров.

даемые  $J$  следует признать характеристичными по отношению к полифторированным аллильным катионам.

Информацию о величинах и знаках констант  $^2J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  и  $^3J(^{13}\text{C}—^{19}\text{F})$  полифторсодержащих олефинов и катионов можно найти в работах [37—41]. Здесь же отметим, что значения  $J$  через три связи при *транс*-расположении взаимодействующих ядер колеблются от —9 до —34 Гц. В случае же *цис*-расположения они изменяют свой знак и не превышают по абсолютной величине 4 Гц.

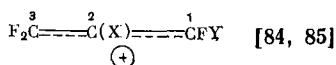
## 5. Спектры ЯМР $^{19}\text{F}$ и относительная стабильность полифторированных аллильных катионов

Изложенные в предыдущих параграфах спектральные характеристики полифторированных аллильных катионов и их особенности позволяют надежно решать проблему идентификации таких частиц в растворах методом спектроскопии ЯМР.

Другой немаловажный вопрос, а именно, вопрос о влиянии заместителей на относительную стабильность полифторированных аллильных катионов, также успешно решается методом ЯМР. Для этого можно использовать три подхода: 1) исследование термодинамики равновесия (9) на основе измерения относительных интегральных интенсивностей сиг-

Таблица 7

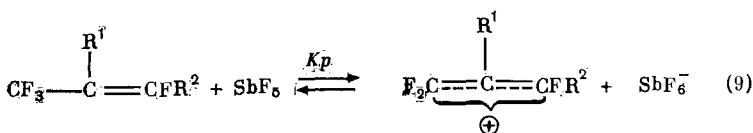
## Термодинамические параметры образования полифторированных аллильных катионов



X	Y	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , э. е.	$\Delta G^{298}$ , ккал/моль
F	H	-4,16±0,2	-22,5±0,8	2,6
F	F	-5,6±0,5	-26,1±1,8	1,8
CF <sub>3</sub>	F	-4,6±0,4	-23,9±0,8	2,5
CF <sub>3</sub>	Br	-6,4±0,8	-28,5±3,0	2,1
CF <sub>3</sub>	Cl*	-7,0±0,2	-28,5±0,4	1,5

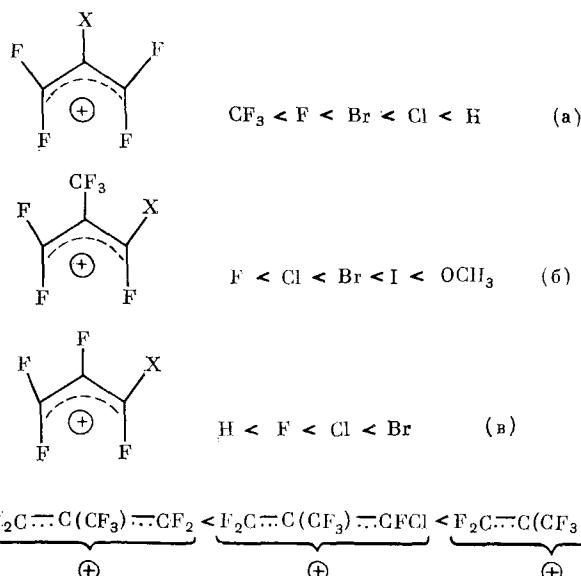
\* 1,1-Дихлорперфтораллильный катион.

налов олефинов и катионов в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F при разных температурах [68, 84];



2) анализ спектров ЯМР <sup>19</sup>F смеси двух полифторолефинов при недостатке кислоты Льюиса, т. е. в условиях конкурентной реакции [85];  
 3) изучение кинетических характеристик реакции присоединения противоиона к соответствующему аллильному катиону [84] на основе анализа температурной эволюции формы линий в спектре ЯМР <sup>19</sup>F, содержащем сигналы олефина и катиона. Качественные и количественные данные, полученные таким образом, собраны в табл. 7, 8 и на схеме 10.

Схема 10



Как видно, образование полифторированных аллильных катионов из соответствующих фторолефинов в растворах является энергетически выгодным процессом, так как энталпия образования ( $\Delta H = H_{\text{кат}} - H_{\text{ол}}$ ) всегда отрицательна. Отрицательные же значения  $\Delta S$ , практически одинаковые во всех случаях, хорошо соответствуют увеличению порядка в системе при появлении в ней заряженного центра. Сравнение данных табл. 7 и 8 позволяет увидеть, что кинетически менее выгодное присо-

Таблица 8

**Кинетические параметры присоединения фтор-иона к полифторированным  
аллильным катионам  $F_2C=^3C(X)=^2C^F Y$  [84, 85]**

X	Y	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta H^\neq$ , ккал/моль	$\Delta S^\neq$ , э. е.	$\Delta G^{298\neq}$ , ккал/моль
F	F	6,2±0,3	6,9±0,3	-8,4±0,4	9,4
Cl	F	21,6±1,3	22,2±1,3	-12,1±1,5	25,5
Br	F	13,7±0,9	14,2±0,9	-15,0±1,0	18,7
$CF_3$	$Cl^*$	9,5±0,9	8,9±0,9	-16,8±3,2	13,9
Cl	$Cl^{**}$	11,8±1,1	12,4±1,1	-12,1±2,5	16,0

\* 1,1-Дихлорперфторметаллильный катион; \*\* 1,1,2-трихлорперфтораллильный катион.

единение противоиона к катиону соответствует его большей термодинамической стабильности.

Влияние заместителей на относительную устойчивость полифторированных аллильных катионов выражено рядами, представленными на схеме 10. Как видно, в случае 2-замещенных перфтораллильных катионов (10а) это влияние невозможно трактовать изменением только электронных свойств заместителей. По-видимому, необходимо привлекать и стерические факторы. Увеличение стабильности 1-замещенных аналогов перфторметаллильного катиона (10б) соответствует уменьшению —I-эффекта заместителя и увеличению его поляризуемости. Увеличение числа атомов «тяжелых» галогенов на одном из концов аллильной системы также приводит к увеличению стабильности данных частиц (10г). Особо следует подчеркнуть уменьшение устойчивости при переходе от перфтораллильного катиона к его 1-гидропроизводному (10в). Наблюдаемый при этом эффект равен 1,5 ккал/моль (табл. 7) [68] и хорошо согласуется с результатами теоретического расчета методом *ab initio* [45]. Из спектров ЯМР следовало, что атом F участвует в стабилизации положительного заряда, локализованного на соседнем атоме углерода, путем обратной подачи *p*-электронной плотности. По-видимому, эта способность атома фтора и является причиной полученного результата. Действительно в случае перфтораллильного катиона и его 2-гидропроизводного, т. е. при замещении фтора на водород в положении 2, не necessиющем положительного заряда, наблюдается обратная картина (10а).

\* \* \*

Основной целью настоящего обзора являлось обобщение результатов изучения полифторированных аллильных катионов, долгое время считавшихся гипотетическими частицами и, как предполагалось, существовавших лишь в качестве интермедиатов в реакциях электрофильного алкенилирования фторолефинов. Теперь эта неопределенность в теоретических представлениях о механизме вышеназванных реакций и в химии карбениевых ионов устранена путем прямого наблюдения методом ЯМР  $^{19}F$ ,  $^{13}C$  ряда полифторированных аллильных катионов (циклических и ациклических) как долгоживущих и кинетически независимых частиц. Можно полагать, что данные о стабильности аллильных катионов в растворах и о распределении в них положительного заряда расширят границы синтетического использования реакций, в которых они образуются в качестве промежуточных частиц.

Спектральные признаки образования полифторированных аллильных катионов, рассмотренные и обобщенные в данной статье, как можно надеяться, будут практически полезны для специалистов, работающих в области ЯМР фторорганических соединений, которая в настоящее время быстро развивается. Анализ литературы, посвященной спектрам ЯМР

фторсодержащих олефинов и аллильных катионов, показал, что такие соединения могут с успехом использоваться в качестве модельных молекул для установления новых спектральноструктурных связей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Olah G. A.//*Angew. Chem.* 1963. V. 75. S. 800.
2. Carbonium Ions. N. Y.—L.—Sydney—Toronto: Wiley. 1968. V. 1; 1970. V. 2.
3. Ионин Б. И., Ериков Б. А., Колцов А. И.//ЯМР спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1983. С. 208.
4. Леви Г., Гельсон Г. Руководство по ЯМР углерода-13. М.: Мир, 1975.
5. Olah G. A., Comisarow M. B.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 5682.
6. Olah G. A., Comisarow M. B., Cupas C. A., Pittman C. U.//*Ibid.* 1965. V. 87. P. 2997.
7. Olah G. A., White A. M.//*Ibid.* 1969. V. 91. P. 5801.
8. Olah G. A., Mo Y. K.//*Adv. Fluor. Chem.* 1973. V. 7. P. 109.
9. Дено Н. К.//Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1963. С. 393.
10. Carbonium Ions N. Y.—L.—Sydney—Toronto: Wiley. 1972. V. 3. 1974. V. 4; 1976. V. 5.
11. Ола Г.//Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 793.
12. Belenkii G. G., German L. S.//*Soviet Sci. Revs./Section B. Chem. Phys.* 1984. V. 5. P. 183.
13. Копаевич Ю. А., Беленький Г. Г., Мысов Е. И.//Журн. ВХО им. Менделеева. 1972. Т. 7. С. 236.
14. Chambers R., Porkin A., Matthews R. S.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1976. P. 2107.
15. Smart B. E., Reddy G. S.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 5593.
16. Ewst R., Kwitowski P. T.//*Ibid.* V. 88. P. 5280.
17. Taft R. W., Martin R. U., Lampe F. W.//*Ibid.* 1965. V. 87. P. 2490.
18. Knunyants I. L., Abduganiev Yo. G., Rokhlin E. M.//*Tetrahedron*. 1973. V. 29. P. 595.
19. Emsley J. W., Phillips L., Wray V.//*Progress in NMR Spectroscopy*. V. 10. Oxford—N. Y.—Toronto—Sydney—Paris: Pergamon, 1977. P. 111.
20. Wray V.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 2503.
21. Katz T. J., Gold E. H.//*Ibid.* 1964. V. 8. P. 1600.
22. Mayr H., Förner W., Schleyer P.//*Ibid.* 1979. V. 101. P. 6032.
23. Olah G. A., Spear R. J.//*Ibid.* 1975. V. 97. P. 1539.
24. Olah G. A., Clifford R., Halpern Y., Johanson R. G.//*Ibid.* 1971. V. 93. P. 4219.
25. Deno N. C., Pittman C. U.//*Ibid.* 1964. V. 86. P. 1871.
26. Mayr H., Olah G. A.//*Ibid.* 1977. V. 99. P. 510.
27. Olah G. A., Mayr H.//*Ibid.* 1976. V. 98. P. 7333.
28. Dytnerki D. N., Ravaghagakubu K., Singh B. P., Sorenson T. S.//*Can. J. Chem.* 1982. V. 60. P. 2993.
29. Carbonium Ions. N. Y.—L.—Sydney—Toronto: Wiley, 1972. V. 3. P. 1007.
30. Carpenter B. K.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1974. P. 1.
31. Olah G. A., Staral J. S., Spear R. J., Liang G.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 5489.
32. Olah G. A., Staral J. S.//*Ibid.* 1976. V. 98. P. 6292.
33. Lambert J. B., Wharrey S. M., Block E., Bazzi A. A.//*J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 3982.
34. Rees R. G., Green M. S.//*J. Chem. Soc. B.* 1968. P. 387.
35. Olah G. A., Liang G.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 6439.
36. Smart B. E.//*J. Org. Chem.* 1976. V. 41. P. 2377.
37. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2411.
38. Петров В. А., Беленький Г. Г., Галахов М. В. и др.//Там же. 1984. С. 2811.
39. Галахов М. В., Петров В. А., Бахмутов В. И. и др.//Там же. 1985. С. 306.
40. Галахов М. В., Петров В. А., Беленький Г. Г. и др.//Там же. 1986. С. 1063.
41. Галахов М. В., Борисов Ю. А., Петров В. А. и др.//Там же. 1986. С. 1761.
42. Снегирев В. Ф., Галахов М. В., Мокаров К. Н., Бахмутов В. И.//Там же. 1985. С. 2302.
43. Kispert L. D., Pittman C. U., Allison D. L. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 5979.
44. Борисов Ю. А., Галахов М. В., Бахмутов В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1498.
45. Lien M. N., Hopkinson A. C.//*J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 1513.
46. Karpov V. M., Mezhenkova T. V., Platonov V. E., Yakobson G. G.//*J. Fluor. Chem.* 1985. V. 28. P. 121.
47. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969.
48. Cario P. L., Hirst R. C.//*J. Chem. Educ.* 1969. V. 46. P. 345.
49. Гюнтер Х.//Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. С. 202.
50. Tiers G. M. D.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 5585.
51. Tiers G. M. D.//*J. Chem. Phys.* 1957. V. 29. P. 963.
52. Frankiss S. G.//*J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. P. 752.
53. Saika A., Stinter C. P.//*J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. P. 26.
54. Martin G. J., Martin M. L., Odior S.//*Org. Magn. Reson.* 1975. V. 7. P. 2.

55. Pople J. A.//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 53.
56. Karplus M., Pople J. A.//Ibid. 1963. V. 38. P. 2803.
57. Spiesecke H., Schnaider W. G.//Tetrahedron Lett. 1961. P. 468.
58. Tokahiro T., Fraenkel G.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 71. P. 5005.
59. Baumann H., Olsen H.//Helv. chim. acta. 1980. V. 63. P. 2202.
60. Brownlee R. T. G., Craic D. J.//Org. Magn. Reson. 1981. V. 15. P. 248.
61. Brownlee R. T. G., Craic D. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 872.
62. O'Brien D. H., Hart A. S., Russel C. R.//Ibid. 1975. V. 97. P. 4410.
63. Begue J. P., Bonnet-Delpont D.//Org. Magn. Reson. 1980. V. 14. P. 349.
64. Bangov I. P.//Ibid. 1981. V. 16. P. 296.
65. Снегирев В. Ф., Делягина Н. И., Бахмутов В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1325.
66. Rozhkov I. N., Stepanoff A. A., Borisov Yu. A.//IV Soviet-Japanese Meeting of Fluorine Chem. Kiev. 1985. P. 125.
67. Бахмутов В. И., Галахов М. В., Федин Э. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 675.
68. Галахов М. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1986.
69. Flygar W. H., Goodisman E.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 3132.
70. Mallory F. B., Mallory C. W., Federco M. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 3536.
71. Bakmutov V. I., Galakhov M. V., Fedin E. I.//Magn. Reson. in Chem. 1985. V. 98. P. 971.
72. Natiello M. A., Contreras R. H., Gavarini H. O., Rae I. D.//J. Chem. Phys. 1985. V. 98. P. 270.
73. Бахмутов В. И., Галахов М. В., Раевский Н. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1884.
74. Hilton J., Sutcliffe L. N.//Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectr. 1970. V. 10. P. 27.
75. Schaefer T., Marat K., Lemize A., Jansen A. F.//Org. Magn. Reson. 1982. V. 18. P. 90.
76. Wasylisher R. F., Barfield M.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 4545.
77. Contreras R. H., Giribet C. G., Natiello M. A. et al.//Austral. J. Chem. V. 38. P. 1779.
78. Barfield M., Delta E. W., Pigan P. E., Walter S. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3549.
79. Barfield M., Walter S. R., Clark K. A. et al.//Org. Magn. Reson. 1982. V. 20. P. 92.
80. Mailory F. B., Maillory C. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4816.
81. Мамаев В. Н., Оразбендиев Х. А., Сергеев Н. М.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 877.
82. Штейнгарц В. Д.//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 1407.
83. Duangthai S., Webb G. A.//Org. Magn. Reson. и др. 1979. V. 12. P. 98.
84. Галахов М. В., Петров В. А., Беленький Г. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1057.
85. Галахов М. В., Беленький Г. Г., Петров В. А. и др.//Там же. 1986. С. 1054.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва