

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}C , ^{19}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 $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ 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}C , ^{19}F полифторированных аллильных катионов	1473

I. ВВЕДЕНИЕ

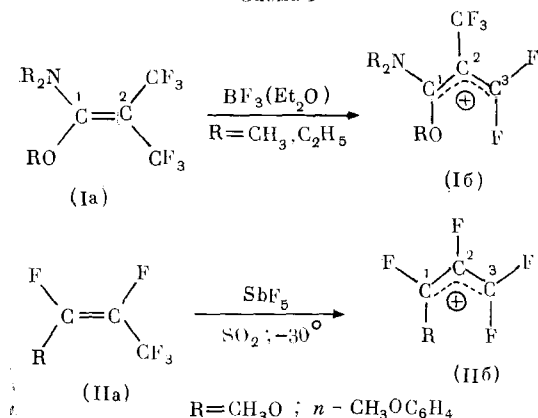
Исследование строения, термодинамической стабильности и реакционной способности карбениевых ионов остается одним из наиболее актуальных и быстро развивающихся направлений современной органической химии. С момента появления первых, ставших уже классическими, работ Ола (см., например, [1]), заложившего 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 ^1H и ^{13}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 ^1H 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 α -фтор- α,α -дифенил- и α,α -дифтор- α -фенилметильных катионов методом ЯМР ^{19}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 пятифтористой сурьмы на перфторпропилен [8, 14] и перфторциклобутен [14, 15]. Перхлорированный аллил-катион был выделен в виде твердой соли $C_3Cl_2AlCl_4$ [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].

Схема 1



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

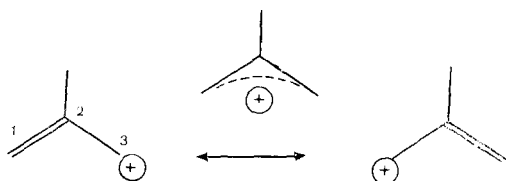
Как известно, основным методом исследования карбокатионов и карбанионов является спектроскопия ЯМР, позволяющая не только зафиксировать появление заряженного центра в молекуле, но и подробно изучить структурные особенности образующейся частицы. Основанием для этого являются найденные к настоящему времени сравнительно простые закономерности, связывающие спектральные и структурные параметры органических молекул [3, 4]. В случае же ЯМР ^{19}F , ^{13}C фтор-органических 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 аллильных катионов.

II. СПЕКТРЫ ЯМР И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА В УГЛЕВОДОРОДНЫХ АЛЛИЛЬНЫХ КАТИОНАХ

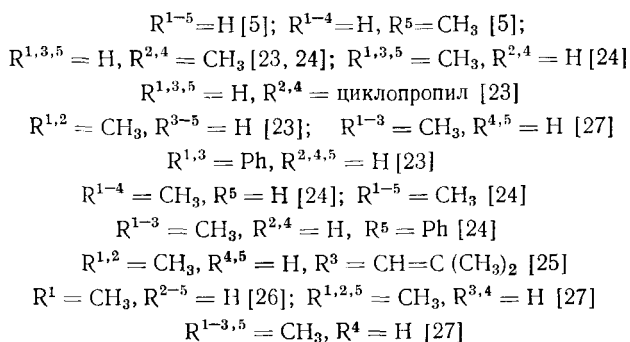
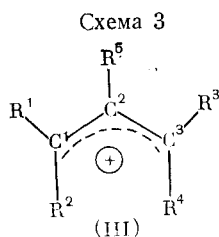
Перед обсуждением полифторированных аллильных катионов целесообразно кратко рассмотреть данные об углеводородных аллильных катионах, демонстрирующие возможности спектроскопии ЯМР при исследовании строения таких частиц в растворах.

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

Схема 2



В соответствии с этим, анализ спектров ЯМР ^{13}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}C в положениях 1, 3, поэтому химические сдвиги (δ) C(1, 3) всегда существенно больше δ ядер C(2) в одном и том же катионе.



Таким образом, относительное положение сигналов C(1—3) в спектрах ЯМР ^{13}C хорошо соответствует строению аллильных катионов, согласуется с расчетами *ab initio* π -электронной плотности атомов аллильной триады, и, следовательно, может с успехом использоваться для идентификации подобного рода частиц в растворах. Что же касается спектров ЯМР ^1H , 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 C(2) больше, чем при C(1, 3), несущих положительный заряд. Такой эффект наблюдается, например, для простейшего аллильного катиона (III) с $\text{R}^{1-5}=\text{H}$, $\delta^1\text{H}$ при 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}C аллильных катионов (схема 3), что отчасти иллюстрирует вышесказанное.

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

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

Соотношения подобного рода позволяют исследовать распределение зарядовой плотности в аллильных катионах [23], изображенных в табл. 1. Как видно, δ 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

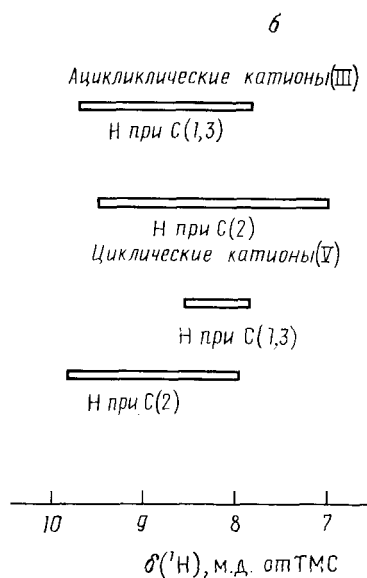
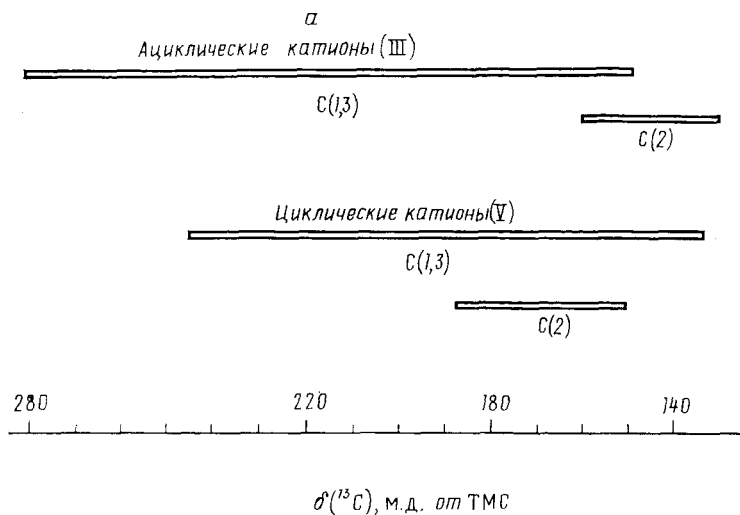
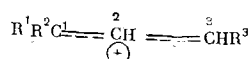


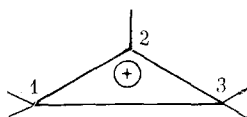
Рис. 1. Шкалы химических сдвигов ^{13}C (а) и ^1H (б) углеводородных аллильных катионов

на C(1). При этом степень локализации заряда определяется природой заместителя и, исходя из значений $\delta^{13}\text{C}(3)$, уменьшается в следующем ряду: циклопропил \gg Ph $>$ 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 C(1), к которому непосредственно присоединен варьируемый заместитель).

Основным механизмом стабилизации положительного заряда в ациклических аллильных катионах является p, π -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]).

Химические сдвиги ^{13}C аллильных катионов

R^1	R^2	R^3	$\delta^{13}\text{C}$, м. д. C (1) C (2) C (3)	Ссылки
цикло-Pr	H	CH_3	227,0 139,4 194,7	[23]
Ph	H	CH_3	196,9 136,5 205,1	[23]
	H	CH_3	199,9 138,1 188,9	[28]
	H	CH_3	193,2 137,1 184,8	[28]
	H	CH_3	197,5 139,5 189,8	[28]
цикло-Pr	H	Ph	218,1 132,0 181,2	[23]
цикло-Pr	CH_3	H	249,6 141,8 150,3	[23]
цикло-Pr	Ph	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)

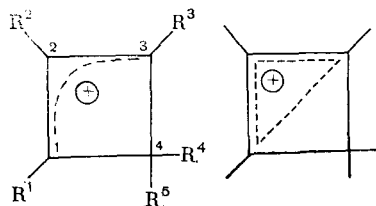
С точки зрения ЯМР такой способ стабилизации заряда, наряду с классическим, должен соответствовать выравниванию значений $\delta\text{C}(1-3)$ и H при данных атомах. По этой причине 1,3-взаимодействие, как способ стабилизации заряда, поначалу было привлечено для объяснения близости $\delta^1\text{H}$ при C(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}C и ^1H фрагмента C(2)—H даже в более слабое поле, по сравнению с сигналами фрагмента C(1, 3)—H.

Таблица 2

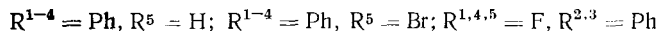
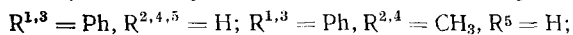
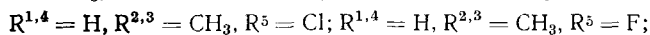
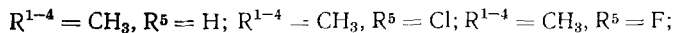
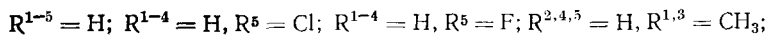
Химические сдвиги ^1H и ^{13}C замещенных циклобутенильных катионов (V) [31, 32]

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$\delta^1\text{H}$, м. д.				$\delta^{13}\text{C}$, м. д.			
					H (1)	H (2)	H (3)	H (4)	C (1)	C (2)	C (3)	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_3	H	CH_3	H	H	2,93	8,03	2,93	3,90	197,6	163,1	197,6	51,4

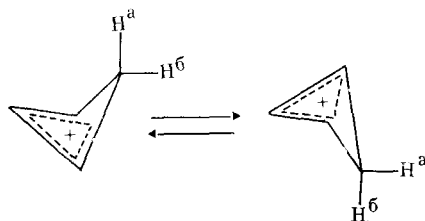
Схема 4



(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 С(1,3) и С(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 α -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}C , занимающего α -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}C . Иными словами, близость δ ядер С(1,2,3) или наблюдение сигнала С(2) даже в более слабом поле по отношению к сигналам С(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 непланиарное строение кольца, позволяет считать выводы [31, 32] корректными.

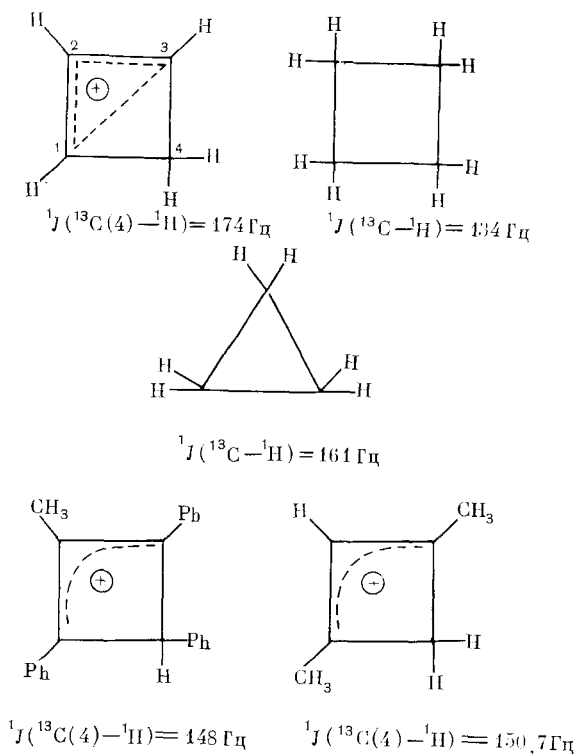


(VI)

Об этом свидетельствует и изучение зависимости $\delta^{13}C$ 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}C пяти- и шестичленных 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 $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ увеличивается при появлении на атоме углерода положительного заряда, причем, главным образом, за счет ферми-контактного вклада [4]. В связи с этим, рассмотрим значения прямых $J(^{12}\text{C}-^1\text{H})$, 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.

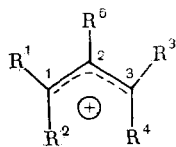
Таким образом, завершая данную часть обзора, можно констатировать, что спектроскопия ЯМР (и прежде всего на ядрах ^{13}C) позволяет получать уникальную и достоверную информацию о строении аллильных катионов в растворах.

III. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ^{13}C , ^{19}F ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АЛЛИЛЬНЫХ КАТИОНОВ

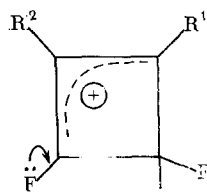
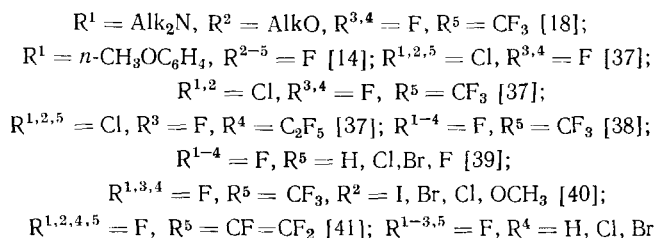
Как было сказано выше, первые попытки получения перфторированных аллильных катионов действием SbF_5 на перфторпропилен и перфторциклобутен в среде SO_2 и SO_2FCl к успеху не привели [8, 14, 15], несмотря на то, что некоторые фторированные циклические и ациклические аллил-катионы, содержащие в положении 1 электронодонорные группы, были получены в сходных условиях и охарактеризованы методом ЯМР ^{19}F [13, 15, 18, 36]. Однако в последние годы применение того

же методического приема (обработка SbF_5 фторолефинов в среде SO_2FCl 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_2FCl .

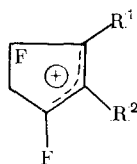
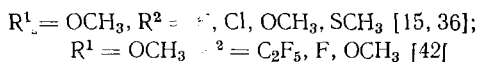
Схема 6



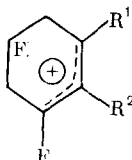
(VII)



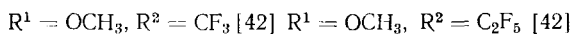
(VIII)



(IX)



(X)



На схеме 6 представлены известные к настоящему времени полифторсодержащие аллильные катионы, а на рис. 2 — шкалы $\delta^{13}\text{C}$ 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) ($\Delta\delta=20\text{--}80$ м. д.) и C(3) ($\Delta\delta=50\text{--}65$ м. д.) при практическом сохранении положения C(2) (для этого сигнала наблюдаются малые изменения δ , 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 .

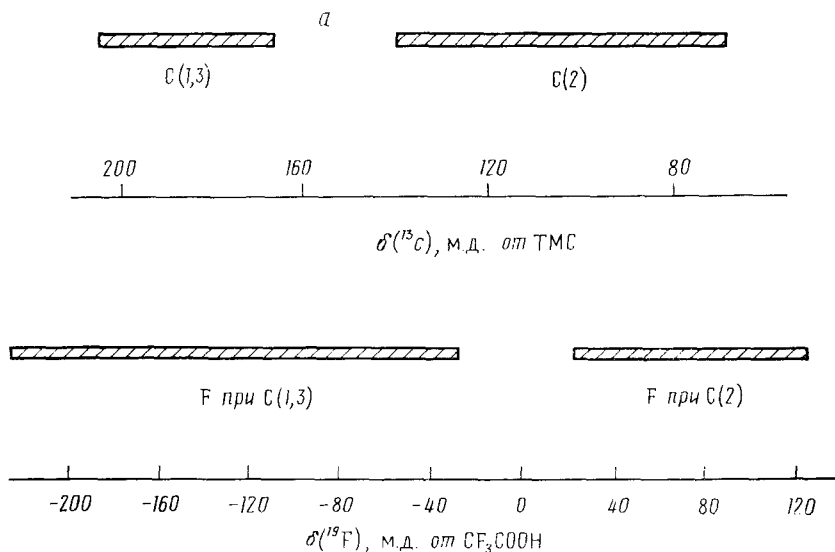
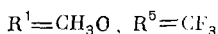
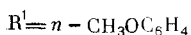
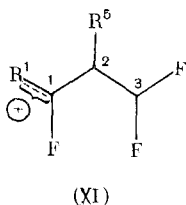


Рис. 2. Шкалы химических сдвигов ^{13}C (а) и ^{19}F (б) полифторированных аллильных катионов

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

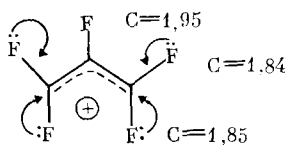


Аналогичный вывод о преимущественной локализации положительного заряда в положении 1 сделан для катиона (VII) с $\text{R}^{1,3,4} = \text{F}$, $\text{R}^5 = \text{CF}_3$ и $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$ по данным ЯМР ^{19}F , ^{13}C [40]. В этом случае при переходе от предшественника к катиону в спектре ЯМР ^{13}C наблюдается слабопольное смещение сигнала 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 удастся лишь при -70° в шкале времени ЯМР ^{19}F (188,3 МГц).

Рассмотрение обобщенных спектральных параметров, представленных на рис. 1 и 2, позволяет констатировать, что в случае полифторированных аллильных катионов сигналы $\text{C}(1)$ и $\text{C}(3)$, несущих положительный заряд, регистрируются в более сильном поле по сравнению с их углеводородными и хлорсодержащими аналогами [37, 39]. С другой стороны, сигналы ядер ^{19}F при атомах $\text{C}(1, 3)$ фторированных аллил-катионов наблюдаются в весьма слабых полях и их х. с. достигают значений -200 м. д. от CF_3COOH . 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].

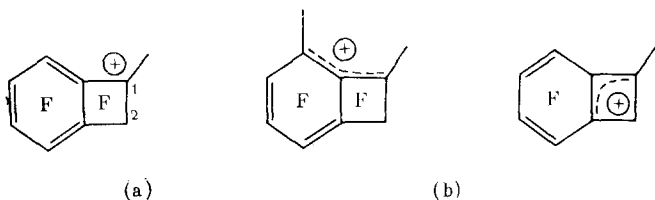
Схема 7



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}F , ^{13}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 слабopольного сдвига ^{19}F в положении 2, наблюдаемого при переходе от предшественника к катиону. Однако исследование спектров ЯМР ^{13}C ряда циклических аллильных катионов (VIII) — (X), содержащих четырех-, пяти- и шестичленные фрагменты, не подтвердило этого предположения. Показано, что сигнал C(2) таких катионов лежит в более сильных полях по сравнению с сигналами 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 дискутировавшийся 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}F [46], которому авторы приписывают структуру карбениевого иона (XIIa), основываясь на большом смещении резонанса ^{19}F при C(1), наблюдаемом при переходе от предшественника к катиону ($\Delta\delta=145$ м. д.).



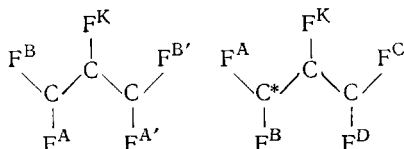
(XII)

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

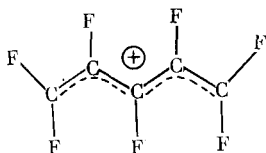
Спектры ЯМР ^{19}F фторорганических соединений характеризуются большими значениями J , которые достигают величин сотен герц [19, 47]. Именно по этой причине часто возникают ситуации, когда разности химических сдвигов ($\Delta\nu$) становятся соизмеримыми с величинами констант спин-спинового взаимодействия ($J/\Delta\nu \geq 0,1$), 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 δ 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 пятиспиновой системы типа $\text{AA}'\text{BB}'\text{K}$ (схема 8), что и позволяет теперь однозначно утверждать образование перфтораллильного катиона в данной смеси

Схема 8

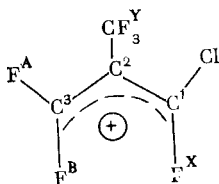


Аналогично, совпадением теоретического спектра семиспиновой системы с содержащим более 140 полос экспериментальным спектром доказывалось образование перфторпентадиенильного катиона, существующего в растворе в виде *s-транс-s-транс*-изомера (XII).



(XII)

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 кватер с неэквидистантным расположением линий. Проведенный расчет спектра [40] позволил классифицировать данный мультиплет как X-часть системы ABXU_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 $\text{R}^{1-4}=\text{F}$ [38, 39]. Проиллюстрируем это на примере перфтораллильного катиона (схема 8). Выше говорилось, что спектр ЯМР ^{19}F данного катиона отвечает спиновой системе $\text{AA}'\text{BB}'\text{K}$ 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

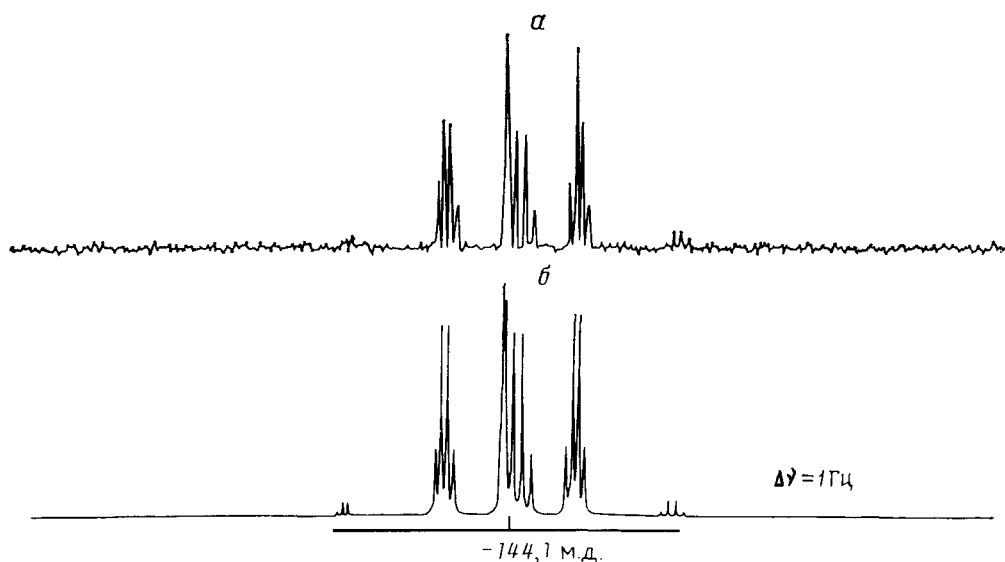


Рис. 3. Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры X-части спиновой системы типа $ABXY_3$ катиона (XIV) [40]

катиона составляет 0,11 м. д. [39]. В заключение отметим еще раз, что несмотря на непростую процедуру расчета спектров ЯМР ^{13}C , ^{19}F фторированных 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}C — заряд атома» на примере полифторированных аллильных катионов и олефинов

Одним из центральных вопросов спектроскопии ЯМР является взаимосвязь между величинами δ 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 σ_d — диамагнитный вклад, σ_p — парамагнитный вклад и σ_a представляет собой сумму констант экранирования, обусловленного магнитной анизотропией связей, влиянием растворителя и т. д. Представления о константе экранирования ядер ^{13}C [54—56] позволяют считать, что в этом случае определяющую роль играет парамагнитный вклад, который выражается упрощенным уравнением (3) [56]:

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

где e , h , m , c — известные константы, ΔE — 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^i) (4) поступило после сопоставления спектров ЯМР ^{13}C ароматических молекул с рассчитанной по Хюккелю π -зарядовой плотностью [57].

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

$$A = 160 \text{ м. д./эл}$$

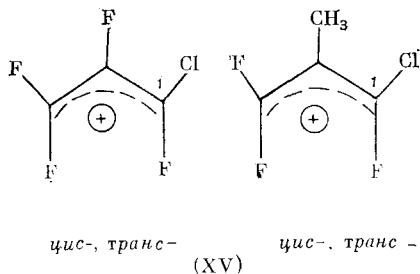
Данная линейная зависимость объясняется тем, что главным зарядо-за-

висимым членом в уравнении (3) является $\langle r^{-3} \rangle$ (ΔE 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}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 δ), 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 и 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}C [64].

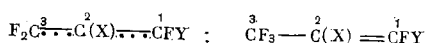
В цитируемой выше работе [59] сообщается об отклонении фторсодержащих соединений от найденных там корреляций « $\delta^{13}\text{C}$ — заряд». Это касается, например, δ С(1) 1-фторбензциклопропанового катиона. С другой стороны показано, что при переходе от фторированных олефинов к соответствующим аллильным катионам (VII) в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются слабopольные смещения резонанса С(1, 3) [38, 39] и, наоборот, при образовании карбанионов из фторированных циклоалкенов 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^t) 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}C . От найденной корреляции в наибольшей степени отклоняются δ 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 -овову [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

Химические сдвиги ^{13}C атомов C(1) аллильных катионов и их предшественников
(м.д. от $\text{TMS}_{\text{внешн}}$)

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_3	F	176,1	CF_3	F	157,0	[38]
CF_3	Cl*	202,2; 201,0	CF_3	Cl	159,6	[40]
CF_3	Br*	205,0; 202,7	CF_3	Br	150,0	[40]
CF_3	I*	197,5; 194,6	CF_3	I	121,6	[40]
CF_3	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}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 C(1) катионов (XV) от зависимости (5) в работе [67] оценены по методу [69] диамагнитные вклады в константу экранирования, а затем, после внесения диамагнитной поправки ($\delta^{\text{экрп}} - \delta^d = \delta^p$), полученные значения вновь сравнены с общим зарядом q^i . 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 C(1), замещенного атомом галогена [67].

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

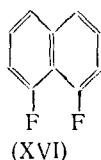
Большую роль в установлении структуры органических соединений и исследовании их электронного строения методом ЯМР играют константы спин-спинового взаимодействия [3]. По этой причине правомочен анализ $J(^{19}\text{F} - ^{19}\text{F})$ полифторированных аллильных катионов с целью выявления их характеристичности по отношению к данному классу соединений. Как следует из анализа спектров ЯМР ^{19}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 $\text{F}-\text{C}(1,3)-\text{F}$ в ациклических фтораллильных катионах близок к тетраэдрическому и, согласно МПДП-расчету, проведенному с полной оптимизацией геометрии, равен $110-112^\circ$ [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}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

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

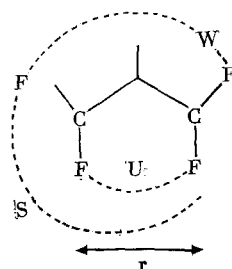
R^3	R^5	J , Гц				r , Å
		«U»	«W»	«S»	$J^{\text{пр}}$	
H	F	−122,4	−92,4	−22,2	−100,2	2,975
F	F	−140,3	−104,5	−30,9	−109,4	2,907
OCH_3	F	−157,6	−101,3	−35,6	−122,0	2,860
Cl	F	−149,6	−92,0	−29,3	−120,3	2,850
Br	F	−150,7	−87,7	−29,4	−121,3	2,821
F	Br	−156,0	—	−42,0	−114,0	2,821
CF_3	F	−146,7	−83,8	−23,2	−123,5	2,775
CE_3	Cl	−175,3	—	−31,5	−143,8	2,644
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 зависят 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 ($J^{\text{пр}} = J^{\text{U}} - J^{\text{S}}$) 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-цис*-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}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^3 -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 аренииевых 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].

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

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

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

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, г. 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 $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$, 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]


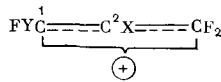
Структура	Изомер	КССВ, Гц	q^{C} , ед. заряда электрона
$\text{F}_2\overset{3}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}(\text{F})=\overset{1}{\text{C}}\text{FCl}$ 	<i>цис</i>	—375,9 С (1) —254,0 С (2) —354,7 С (3)	+0,469 —0,047 +0,669
	<i>транс</i>	—375,7 С (1) —274,0 С (2) —357,9 С (3)	+0,455 —0,042 +0,666
	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

Таблица 6

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



и электроотрицательность E заместителя Y [68]

X	Y	$^1J_{\text{олефин}}$, Гц	$^1J_{\text{катион}}$, 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
CF ₃	F	—306,3	—360,0	4,0
CF ₃	OCH ₃	—306,7*	—363,2**	3,4
CF ₃	Cl	—322,0	—385,1**	3,2
CF ₃	Br	—342,6*	—400,4**	3,0
CF ₃	I	—351,2*	—408,8**	2,7

* *транс*-Расположение F—C—C—X или CF₃—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.

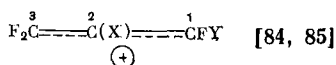
5. Спектры ЯМР ^{19}F и относительная стабильность полифторированных аллильных катионов

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

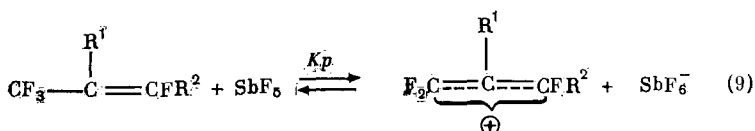
Термодинамические параметры образования полифторированных аллильных катионов



X	Y	ΔH , ккал/моль	ΔS , э. е.	ΔG^{298} , ккал/моль
F	H	$-4,16 \pm 0,2$	$-22,5 \pm 0,8$	2,6
F	F	$-5,6 \pm 0,5$	$-26,1 \pm 1,8$	1,8
CF ₃	F	$-4,6 \pm 0,1$	$-23,9 \pm 0,8$	2,5
CF ₃	Br	$-6,4 \pm 0,8$	$-28,5 \pm 3,0$	2,1
CF ₃	Cl*	$-7,0 \pm 0,2$	$-28,5 \pm 0,4$	1,5

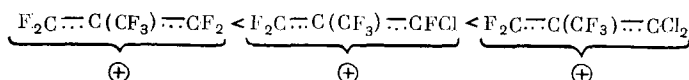
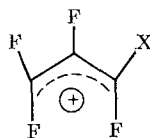
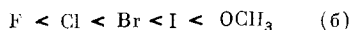
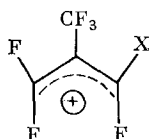
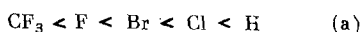
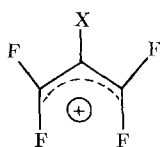
* 1,1-Дихлорперфторметаллильный катион.

налов олефинов и катионов в спектрах ЯМР ^{19}F при разных температурах [68, 84];



2) анализ спектров ЯМР ^{19}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 ^{19}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 энтальпия образования ($\Delta H = H_{\text{кат}} - H_{\text{ол}}$) всегда отрицательна. Отрицательные же значения ΔS , 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 $\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})=\text{CF}_2$ [84, 85]

X	Y	E_a , ккал/моль	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.	ΔG^{298° , ккал/моль
F	F	$6,2 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,3$	$-8,4 \pm 0,4$	9,4
Cl	F	$21,6 \pm 1,3$	$22,2 \pm 1,3$	$-12,1 \pm 1,5$	25,5
Br	F	$13,7 \pm 0,9$	$14,2 \pm 0,9$	$-15,0 \pm 1,0$	18,7
CF_3	Cl*	$9,5 \pm 0,9$	$8,9 \pm 0,9$	$-16,8 \pm 3,2$	13,9
Cl	Cl**	$11,8 \pm 1,1$	$12,4 \pm 1,1$	$-12,1 \pm 2,5$	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 несущем 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 расширяют 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. В. 75. S. 800.
2. Carbonium Ions. N. Y.—L.—Sydney—Toronto: Wiley. 1968. V. 1; 1970. V. 2.
3. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов 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. Копачевич Ю. А., Белецкий 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. Dytner ski D. N., Ravgahagakubu K., Singh B. P., Sorensen 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., Белецкий Г. Г., Герман Л. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2411.
38. Петров В. А., Белецкий 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., Белецкий 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., Макаров 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. Карпов В. М., Mezhenkova T. V., Platonov V. E., Yakobson G. G. // *J. Fluor. Chem.* 1985. V. 28. P. 121.
47. Эмсли Дж., Финей 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., Slinger C. P. // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. P. 26.
54. Martin G. J., Martin M. L., Odier 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. Spiesscke 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-Delpon 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.: ИХЭОС 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. Bakhmutov V. I., Galakhov M. V., Fedin E. I.//Magn. Reson. in Chem. 1985. V. 98. P. 971.
72. Natello 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. Wasylishen 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., Della E. W., Pigon 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. Mallory 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. в др. 1979. V. 12. P. 98.
84. Галахов М. В., Петров В. А., Бельский Г. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1057.
85. Галахов М. В., Бельский Г. Г., Петров В. А. и др.//Там же. 1986. С. 1054.

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