

1. Исследование ЯМР-параметров π -сопряженных полифторированных карбокатионов.
2. Фадеев Д.С., Чуйков И.П., Маматюк В.И.
3. Фадеев Дмитрий Сергеевич

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.

630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9.

e-mail: dsf@nioch.nsc.ru.

4. I. *Постановка задачи.* Цель Проекта – изучить закономерности между параметрами спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и особенностями строения полифторированных π -сопряженных карбокатионов различной природы. ЯМР-параметры – химические сдвиги (ХС) ^{13}C и ^{19}F , а также константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) ^{13}C - ^{19}F и ^{19}F - ^{19}F – имеют широкий диапазон значений для изучаемых соединений и поэтому чувствительны к их структурным особенностям, распределению электронной плотности, влиянию заместителей и среды. Эти зависимости давно пытаются выразить в эмпирических уравнениях, которые с одной стороны с успехом используются химиками-синтетиками, а с другой не имеют под собой теоретической основы. В настоящие дни существует потребность в нахождении общего подхода, базирующегося на теории квантовой химии полностью неэмпирического характера, на основании которого можно делать выводы о структуре изучаемых фторсодержащих соединений, а также интерпретировать спектры ЯМР. Данный проект включает в себя как синтез ряда новых полифторированных π -сопряженных карбокатионов, квантово-химический расчет параметров ЯМР-спектров и интерпретацию экспериментальных данных на их основе, так анализ и систематизацию этих данных с учетом ранее полученных результатов. В задачи Проекта входит расширение ряда изученных полифторированных π -сопряженных карбокатионов различной природы, а именно: синтез предшественников, генерация долгоживущих катионов в сверхкислых средах, регистрация ЯМР-спектров высокого разрешения при низких температурах, квантово-химический расчёт и предсказание ЯМР-параметров на высоком уровне теории, интерпретация полученных спектров, сопоставление экспериментальных и теоретических данных, построение выводов о структурных особенностях исследуемых соединений.

II. *Современное состояние проблемы.* К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по спектрам ЯМР ^{19}F и ^{13}C фторсодержащих карбокатионов. Однако, с одной стороны, со времени опубликования значительное развитие получили радиоспектрометры, что дает возможность на более высоком уровне проводить экспериментальные исследования и, особенно, ЯМР ^{13}C . С другой стороны получили развитие квантово-химические методы расчета ЯМР-параметров – констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов. Это дает возможность теоретического обоснования наблюдаемых значений КССВ и ХС и может пояснить ряд существующих и активно используемых эмпирических подходов к интерпретации ЯМР-спектров. В химическом значении такого сорта работы дадут возможность получить сведения о строении, в том числе деталях электронных структур фторсодержащих карбокатионов, являющихся интермедиатами электрофильных реакций в кислых и сверхкислых средах.

III. *Основные результаты.* Ранее нами был выработан подход, основанный на спектральных исследованиях и общей квантово-химической теории, позволяющий интерпретировать экспериментальные и теоретические данные по ЯМР-параметрам и обобщать эти результаты для широкого круга полифторированных π -сопряженных карбокатионов различной природы. В качестве модельного класса соединений для подбора параметров и методов расчета ХС был использован ряд пентафторбензолов с заместителями, проявляющими различные донорно-акцепторные свойства. Проведены расчеты химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F и ^{13}C этих соединений методами Хартри-Фока (HF) и функционала электронной плотности (DFT). Расчетные значения

сопоставлены с экспериментальными данными, известными из литературы. Показано, что химические сдвиги в неполярных растворителях с достаточно высокой точностью могут быть предсказаны, используя метод DFT/PBE/L22 в варианте калибровочно-инвариантных орбиталей (GIAO) (Рисунок 1).

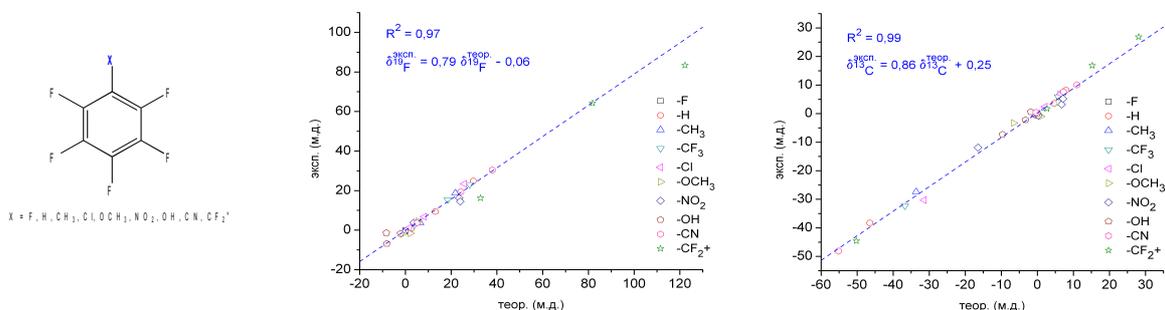


Рисунок 1. Сопоставление экспериментальных ХС ^{19}F (слева) и ^{13}C (справа) с рассчитанными значениями на уровне теории PBE/L22. Значения для гептафторбензильного катиона ($-\text{CF}_2^+$) при расчете параметров аппроксимирующих прямых не учитывались. R^2 — коэффициент корреляции.

Было обнаружено, что расчет на этом же уровне теории может быть применим для предсказания ХС в гептафторбензильном катионе, причем точность расчета растет при учете микро-сolvатации анионом $\text{Sb}_n\text{F}_{5n+1}^-$. Особенно это выражено для сдвигов на ядрах ^{19}F . При этом было показано, что оптимальным для расчета ХС точки зрения точности предсказываемых значений и затрат вычислительных ресурсов является анион $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (Д.С. Фадеев, И.П. Чуйков, В.И. Маматюк Неэмпирические и DTF-расчеты химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F и ^{13}C замещенных пентафторбензолов Журнал структурной химии, 2013, Т. 54 (Приложение), С.178-183) (Рисунок 2).

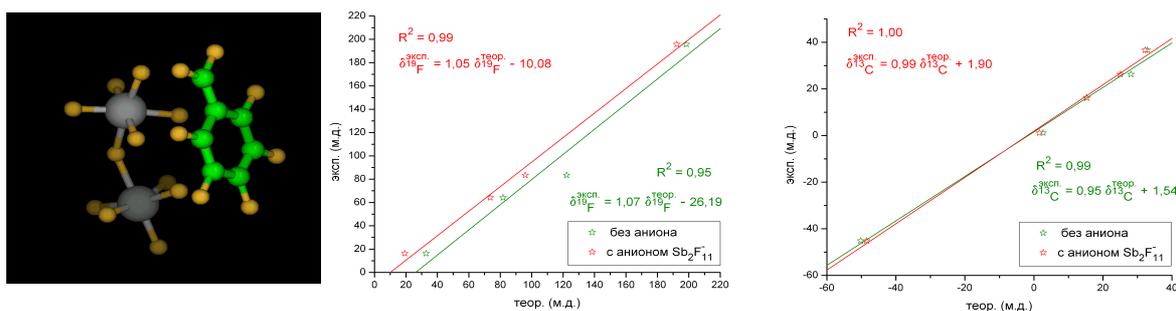


Рисунок 2. Оптимизация геометрических параметров гептафторбензильного катиона в присутствии аниона $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ существенно повышает точность расчета ХС ^{19}F и ^{13}C по сравнению с таким же расчетом, только без учета аниона. R^2 — коэффициент корреляции.

В случае расчета $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ и $^{19}\text{F}-^{13}\text{C}$ КССВ были найдены методы, позволяющие с достаточной точностью формировать начальный набор ЯМР-параметров для расчета мультиплетной структуры спектров ^{19}F и ^{13}C и на его основе проводить итерационные расчеты точных экспериментальных спектральных значений с учетом знаков констант. Это было показано

на основе экспериментальной работы по исследованию спектров некоторых *para*-замещенных перфторбензильных карбокатионов [1].

Подходы, названные выше, были применены для расчета ^{19}F — ^{19}F и ^{13}C — ^{19}F КССВ, а также ^{19}F и ^{13}C ХС в тетрафторфталеовом ангидриде, что помогло успешно решить проблему неоднозначности отнесений сигналов в спектрах этого соединения (I.P. Chuikov, D.S. Fadeev, V.I. Mamatyuk, T.A. Vaganova, E.V. Malykhin Analysis of ^{19}F and ^{13}C NMR spectra of tetrafluorophthalic anhydride and its derivatives J. Fluor. Chem., V. 132, I. 8, 2011, pp 512-515).

Используя вышеописанный подход были получены важные результаты при исследовании гептафторинденильного катиона (Схема 1), который имеет неоднозначное строение и всё ещё не был отнесен ни к ароматическим, ни к антиароматическим соединениям. Показано, что для более точного предсказания ХС в расчетах необходимо учитывать взаимодействие с противоионом, а именно анионом $\text{Sb}_n\text{F}_{5n+1}^-$. Причем, при $n=1$ были получены наиболее оптимальные данные с точки зрения соотношения затрат вычислительных ресурсов к точности расчета (Рисунок 3). Также показано, что учет внутримолекулярных взаимодействий в системе «катион-анион» благотворно сказывается на точности предсказания КССВ. Было показано, что расчет дальних ^{19}F — ^{19}F КССВ предпочтительно проводить методом DFT, в то время как расчет прямых ^{13}C — ^{19}F КССВ методом SOPPA (Таблица 1). На основании рассчитанных данных сделаны выводы о структурных особенностях строения гептафторинденильного катиона [2].

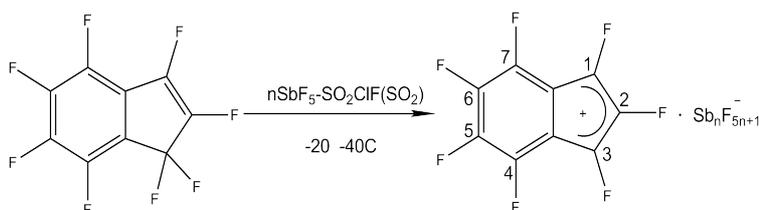


Схема 1. Генерирование гептафторинденильного катиона в сверхкислой среде при пониженной температуре.

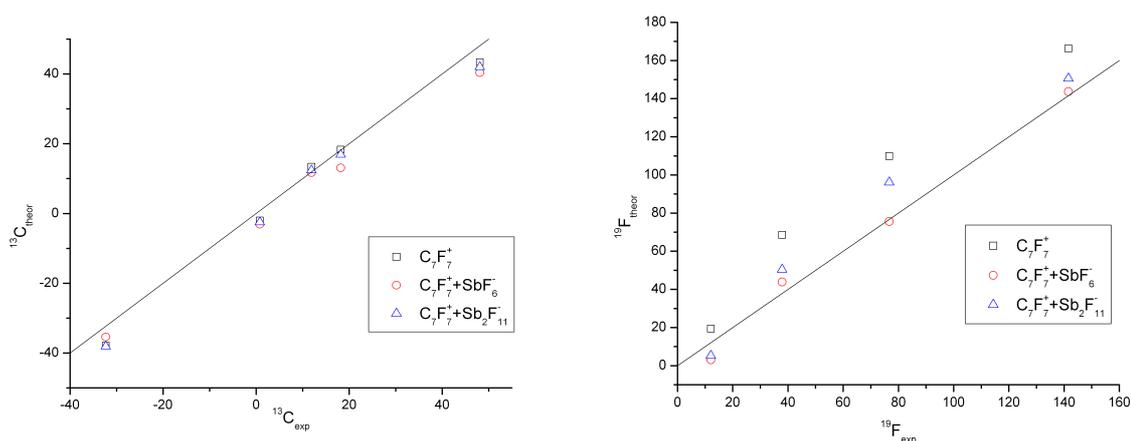


Рисунок 3. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений ХС ^{13}C (слева) и ^{19}F (справа) для гептафторинденильного катиона.

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений ^{13}C — ^{19}F и ^{19}F — ^{19}F КССВ. Расчет проводился для изолированного перфторинденильного катиона и для ионной пары «катион-анион».

КССВ	Эксп. величина	B3LYP		SOPPA	
		$C_9F_7^+$	$C_9F_7^+ + SbF_6^-$	$C_9F_7^+$	$C_9F_7^+ + SbF_6^-$
C1-F1	365,2	-450,97	-435,77	-406,26	-395,21
F1-F2	-11,00	-7,70	-9,19	-6,75	-7,23

IV. *Эффект от использования кластера.* Проведение расчетов на кластере ИВЦ НГУ позволило намного сократить расчетное время путем распараллеливания вычислительных процессов, либо путем одновременного запуска нескольких однотипных задач. Хорошо организованный удаленный доступ позволил не прерывать работу на время командировок и отпусков.

5. *Перечень публикаций, содержащих результаты работы.*

[1] D. S. Fadeev, I. P. Chuikov, V. I. Mamatyuk A study of NMR parameters of para-substituted polyfluorinated benzyl cations and their precursors, Journal of Fluorine Chemistry 182 (2016) 53–60

[2] D. S. Fadeev, I. P. Chuikov, V. M. Karpov, V. I. Mamatyuk The Investigation of NMR parameters of heptafluoroindenyl cation, Journal of Fluorine Chemistry (2017) *направлена в печать.*

6. *Впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ.* Впечатления от работы кластера ИВЦ НГУ только самые хорошие. Хочу поблагодарить администраторов центра за высококлассную работу, а также их отзывчивость.