

Исследование химических сдвигов и
констант спин-спинового взаимодействия в
спектрах ЯМР ^{13}C и ^{19}F некоторых
полифторированных π -сопряжённых
карбокатионов

Д. С. Фадеев, И. П. Чуйков, В. И. Маматюк

28 апреля 2020 г.

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9.
e-mail: dsf@nioch.nsc.ru

1 Постановка задачи

Цель Проекта – изучить закономерности между параметрами спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и особенностями строения полифторированных π -сопряженных карбокатионов различной природы, а также выработать общий подход для интерпретации спектров ЯМР ^{13}C и ^{19}F и анализа электронных особенностей полифторированных карбокатионов на основе неэмпирических методов квантовой химии. ЯМР-параметры – химические сдвиги (ХС) ^{19}F и ^{13}C , 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.

2 Современное состояние проблемы

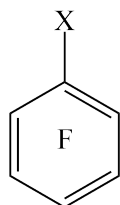
Фторсодержащие органические соединения активно внедряются в высокотехнологичное оборудование, медицину, сельское хозяйство, электронику – например, в качестве полупроводниковых материалов в органических светодиодах (OLED), полевых транзисторах (OFET), фотоэлементах –, а также представляют большой интерес для фундаментальной органической химии. Уникальные свойства таким соединениям придают атомы фтора, которые схожи по размерам с атомами водорода, но имеют высокую электроотрицательность и возможность вступать в сопряжение благодаря своим p -орбиталям, в силу чего существуют большие отличия физических, химических и биологических свойств полифторированных

соединений от углеводородных аналогов. При изучении реакций с их участием важны сведения о промежуточных частицах. Полифторированные π -сопряженные карбокатионы являются интермедиатами реакций электрофильного замещения. Наиболее информативным методом исследования таких катионов остаётся спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{19}F и ^{13}C , но, несмотря на её современное развитие, интерпретация спектральных данных полифторированных соединений остается сложной задачей. Сильно связанное спин-спиновое взаимодействие, частое наличие симметрии в соединениях делают невозможной интерпретацию спектров по первому порядку. Возникает потребность в методах двойного резонанса, которые позволяют упрощать рассматриваемые спиновые системы и проводить их интерпретацию как совокупность более простых подсистем. Также есть необходимость в предварительной оценке химических сдвигов (ХС) и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ), для чего часто прибегают к использованию эмпирических выражений и аддитивных схем. К счастью, широкое развитие получили методы квантовой химии, а химикам-синтетикам стали доступны внушительные вычислительные мощности, что позволяет использовать квантово-химический расчёт для исследования полифторированных соединений, в том числе параметров их спектров ЯМР. С другой стороны и ХС, и КССВ в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{19}F полифторированных π -сопряженных карбокатионов изменяются в очень широких пределах в сравнении с нейтральными соединениями, благодаря чему эти параметры очень чувствительны к любым структурным и электронным изменениям. Поэтому такие соединения являются актуальными моделями для выбора квантово-химических методов расчёта. При таком подходе возникает возможность не только интерпретировать спектры ЯМР ^{13}C и ^{19}F полифторированных π -сопряженных карбокатионов, но и теоретически обосновывать наблюдаемые значения ХС и КССВ. В настоящее время, согласно анализу литературных данных, систематических исследований в этом направлении не ведётся.

3 Основные результаты

3.1 Исследование химических сдвигов ^{13}C и ^{19}F в ряду полифторированных π -сопряженных карбокаатионов и их предшественников

Среди полифторированных соединений наиболее полно изучены ХС ^{13}C и ^{19}F замещённых пентафторбензолов. Эти соединения являются хорошими моделями для выбора неэмпирических методов расчёта ХС, точность которых можно сравнить с уже существующими для пентафторбензолов эмпирическими выражениями и аддитивными схемами. Для этого



1

- | | | |
|-----|--------------------|---------------------|
| X = | а) H | е) OCH ₃ |
| | б) F | ж) NO ₂ |
| | в) CH ₃ | з) OH |
| | г) CF ₃ | и) CN |
| | д) Cl | |

проведён систематический расчёт ХС в ряду пентафторбензолов (1а-и) с применением методов HF и DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP и непараметрическим градиентным функционалом PBE. Эти методы использованы в сочетании с наборами базисных функций Попла (6-31G, 6-311G, 6-311+G*) и Даннинга (сс-pVDZ, сс-pCVDZ, сс-pVTZ, сс-pCVTZ). Также были использованы специализированные градиентные обменно-корреляционные функционалы KT1 и KT2 с базисами IGLO-II и IGLO-III (Таблица 1). Значения ХС рассчитаны путём вычитания химического экранирования C_6F_6 из экранирования рассчитываемого соединения, все расчёты выполнены с использованием калибровочно-инвариантных атомных орбиталей GIAO. Соответствия экспериментальных ХС к рассчитанным охарактеризованы линейными корреляционными выражениями вида (1), а также коэффициентом корреляции R^2 , полученным по методу наименьших квадратов.

$$\delta^{\text{эксп.}} = A \delta^{\text{теор.}} + B \quad (1)$$

Таблица 1: Параметры корреляционных соотношений между теоретическими и экспериментальными¹⁾ значениями ХС ¹³С и ¹⁹F в пентафторбензолах (1 а–и).

Метод	$\delta_{13\text{C}}$			$\delta_{19\text{F}}$		
	R ²	A	B	R ²	A	B
HF						
6-31G	0,97	1,12	-3,48	0,90	0,81	-1,03
6-311G	0,95	1,17	-4,21	0,90	0,77	-0,97
сс-pVDZ	0,96	1,05	-3,77	0,91	0,77	-1,45
сс-pCVDZ	0,96	1,06	-3,86	0,91	0,77	-1,44
сс-pCVTZ	0,98	0,98	-0,60	0,87	0,74	2,54
DFT/B3LYP						
6-31G	0,98	1,04	-2,40	0,95	0,79	-2,85
6-311G	0,98	1,03	-2,83	0,95	0,74	-2,63
6-311G для C, 6-311+G* для F ²⁾	0,98	1,07	-3,22	0,93	0,84	-2,63
6-311+G*	0,97	0,91	-2,96	0,91	0,73	-1,12
сс-pVDZ	0,98	1,01	-2,71	0,95	0,79	-3,31
сс-pCVDZ ³⁾	0,98	1,01	-2,73	0,96	0,79	-3,32
сс-pVDZ для C, сс-pVTZ для F	0,99	1,02	-2,61	0,94	0,77	-2,98
сс-pVTZ	0,99	0,90	-2,26	0,94	0,78	-3,00
DFT/PBE						
L22	0,99	0,86	0,25	0,97	0,79	-0,06
сс-pVTZ	0,99	0,88	-1,92	0,95	0,74	-3,54
сс-pCVTZ	0,99	0,88	0,52	0,95	0,73	0,86
сс-pCVTZ (PCM) ⁴⁾	0,99	0,87	0,62	0,95	0,73	1,10
DFT/KT1						
IGLO-II	0,99	0,92	-1,60	0,95	0,74	-3,86
DFT/KT2						
IGLO-III ⁵⁾	0,99	0,93	-1,75	0,94	0,77	-3,92

¹⁾ Экспериментальные значения взяты из работы: *L. N. Pushkina [et al.], Org. Magn. Resonance, 1972, V.4, N.5, 607–623*. Для атомов Cl использовались базисы: ²⁾6-311G*, ³⁾aug-сс-pVDZ, ⁵⁾IGLO-II. ⁴⁾Расчёт выполнен с применением РСМ-приближения в тетрахлорметане.

Оказалось, что метод HF, не учитывающий электронную корреляцию, уступает по точности методу DFT при использовании таких же базисов, особенно для ХС ¹⁹F, что ярко выражено в значениях коэффициента корреляции R². Из анализа данных, полученных методом DFT, сделан вывод, что большее значение имеет не столько функционал, сколько используемый базис. Увеличение базиса приводило к увеличению точности расчёта, но в некоторых случаях эта зависимость не соблюдалась. Напри-

мер, параметры корреляций ухудшались для базиса 6-311+G* по сравнению с базисом 6-31G, что также встречалось у других авторов (*Alkorta I., Elguero J., Comp. NMR Spect., Comp. Spect., Wiley, 2010, 37-61*). Наибольшей точностью обладало сочетание негибридного функционала PBE с базисом L22 (аналог cc-pCVTZ). Этот метод реализован в квантово-химической программе «Природа», которая за счет особого алгоритма имеет невысокие вычислительные требования по сравнению с реализацией аналогичных методов в других программах, что становится важным при расчёте полифторированных соединений, так как для описания атомов фтора требуется большое количество функций. Метод DFT/PBE/L22 с некоторым преимуществом по точности воспроизводит значения ХС, полученные методом DFT/PBE/cc-pCVTZ, реализованном в программе Dalton. Этот метод также был использован в сочетании с моделью РСМ, позволяющей учесть неспецифическую сольватацию. Так как значения ХС пентафторбензолов зарегистрированы в апротонном неполярном растворителе CCl₄, у которого слабая сольватирующая способность, влияние среды на значения ХС оказывается низким. Видимо, по этой причине использование модели РСМ не привело к качественному изменению рассчитываемых значений ХС.

В Таблице 2 приведены среднеквадратические отклонения, рассчитанные методом DFT/PBE/L22 для ХС ¹³C и ¹⁹F в пентафторбензолах (1 а-и). Эти данные полезно сопоставить с эмпирическими выражениями (2)–(4) (*Pushkina L. N. [et al.], Org. Magn. Resonance, 1972, V.4, N.5, 607–623*). Из такого сопоставления можно сделать заключение, что квантово-химический расчёт в случае ХС замещённых пентафторбензолов имеет значительное преимущество по сравнению с представленными эмпирическими выражениями. При этом удается оценить ХС для всех положений атомов в рамках одной линейной зависимости. Судя по коэффициентам корреляции, качество таких оценок значительно выше, особенно для углеродных спектров. Стоит отметить, что и в эмпирическом соотношении (2), и в данных квантово-химического расчёта на уровне DFT/PBE/L22 наибольшее среднеквадратичное отклонение ХС ¹³C и ¹⁹F наблюдается в *орто*-положениях, что известно как «орто-

эффект» (*Kurur A., Kurur N. D., Magn. Reson. Chem., 2005, 43, 132–138*).

Таблица 2: Среднеквадратичные отклонения S для XC ^{13}C и ^{19}F , рассчитанных методом DFT/PBE/L22 в пентафторбензолах (1 а-и), м. д.

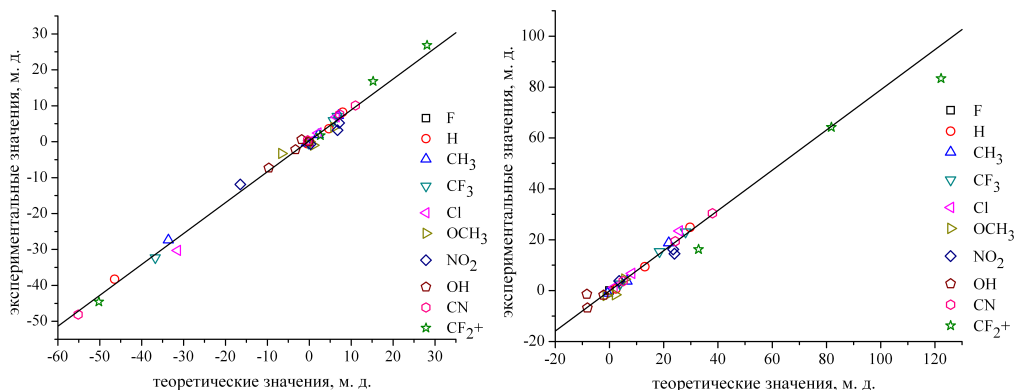
^{13}C					^{19}F			
Общ.	$S_{\text{ипсо}}$	$S_{\text{орто}}$	$S_{\text{мета}}$	$S_{\text{пара}}$	Общ.	$F_{\text{орто}}$	$F_{\text{мета}}$	$F_{\text{пара}}$
1,25	0,86	1,43	0,52	0,96	1,78	2,33	0,61	1,93

$$\delta_{\text{F}}^{\text{орто}} = -0,60 \sigma_{\text{I}} + 24,50 \sigma_{\text{R}} - 143,27; \quad R^2 = 0,573; \quad S = 9,00; \quad (2)$$

$$\delta_{\text{F}}^{\text{мета}} = 4,59 \sigma_{\text{I}} + 6,09 \sigma_{\text{R}} - 163,17; \quad R^2 = 0,928; \quad S = 0,91; \quad (3)$$

$$\delta_{\text{F}}^{\text{пара}} = 7,65 \sigma_{\text{I}} + 29,05 \sigma_{\text{R}} - 156,21; \quad R^2 = 0,928; \quad S = 3,08; \quad (4)$$

где σ_{I} и σ_{R} – константы реакционной способности Гаммета-Тафта.



(а) XC ^{13}C

(б) XC ^{19}F

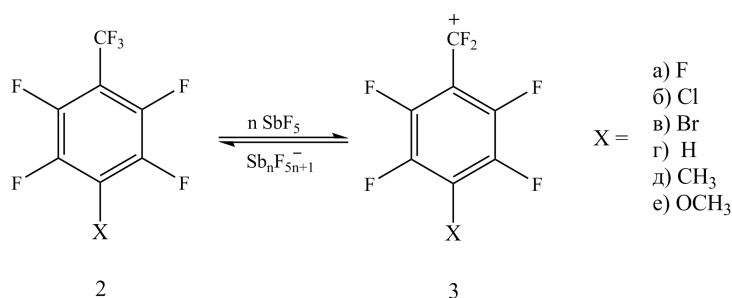
$$\delta_{^{13}\text{C}}^{\text{эксп.}} = 0,86 \delta_{^{13}\text{C}}^{\text{теор.}} - 0,25; \quad R^2 = 0,99 \quad \delta_{^{19}\text{F}}^{\text{эксп.}} = 0,79 \delta_{^{19}\text{F}}^{\text{теор.}} - 0,06; \quad R^2 = 0,97$$

Значения для гептафторбензильного катиона при расчёте параметров аппроксимирующих прямых не учитывались.

Рис. 1: Экспериментальные XC ^{13}C и ^{19}F в исследуемых производных пентафторбензола (1 а-и) и гептафторбензильного катиона в сопоставлении с рассчитанными значениями, полученными методом DFT/PBE/L22.

На Рисунке 1 соотнесены экспериментальные и теоретические вели-

чины ХС ^{13}C и ^{19}F ¹, полученные методом DFT/PBE/L22 в исследуемых пентафторбензолах (1 а-и). На графиках для сравнения наложены значения ХС гексафторбензильного катиона (они не учитывались при построении линейных аппроксимаций). Видно, что ХС ^{19}F имеют значительный разброс. Вероятно, в случае катионов большое значение приобретают эффекты взаимодействия с нуклеофильной ионной средой, обладающей высокой диэлектрической проницаемостью. Катион может быть ассоциирован с противоионом, а также сильной кислотой Льюиса SbF_5 , что, вероятно, определяет важность учёта специфической сольватации. Исходя из этих соображений, расчёт ХС проводился как для изолированных катионов, так и с прямым учётом растворителя с помощью модели ионных пар «катион–анион».



На Рисунке 2 представлены среднеквадратичные отклонения ХС ^{13}C и ^{19}F в серии *para*-замещенных гексафторбензильных катионов (3) при расчёте методом DFT/PBE/L22 как в свободном виде, так и для моделей, которые в явном виде учитывают взаимодействие катионов с анионами $\text{Sb}_n\text{F}_{5n+1}^-$, ($n = 1 - 4$). Свободные катионы характеризуются наибольшим отклонением ХС ^{19}F . Отклонения ХС ^{13}C для всех моделей близки, кроме случая аниона SbF_6^- . Модель с анионом $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ является наиболее оптимальной, так как значительный прирост точности расчёта ХС ^{19}F (с незначительным для ХС ^{13}C) сочетается с приемлемыми вычислительными затратами. Дальнейшее увеличение размера аниона сопряжено с

¹По рекомендации IUPAC ХС ^{19}F принято отсчитывать от CCl_3F , а ХС ^{13}C – от TMS, но для удобства обработки массивов данных ХС приведены от C_6F_6 . Для пересчёта значений используются величины $\delta_{\text{F}}^{\text{CCl}_3\text{F}}(\text{C}_6\text{F}_6) = -164,9$ м. д., а $\delta_{\text{C}}^{\text{TMS}}(\text{C}_6\text{F}_6) = 138,3$ м. д.

резким ростом трудности вычислений и отсутствием увеличения точности расчёта ХС.

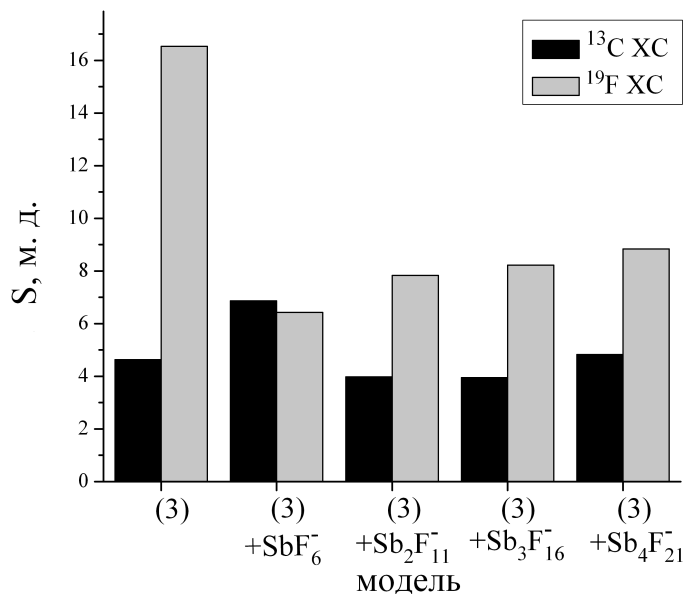
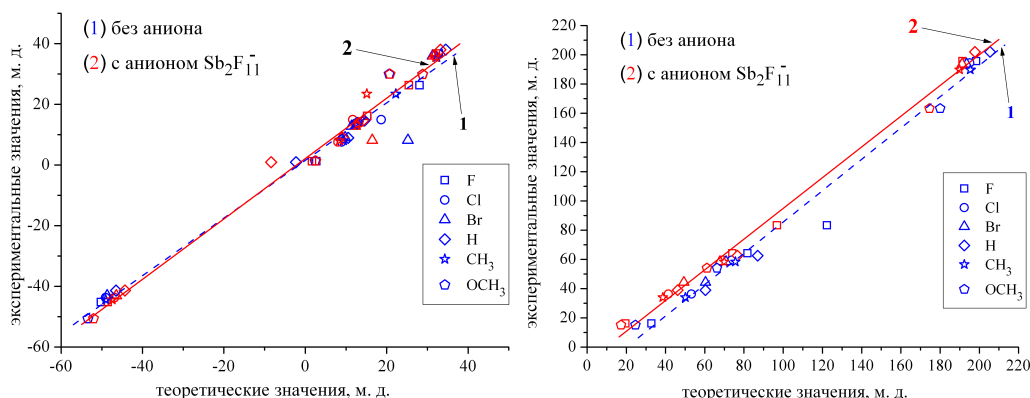


Рис. 2: Среднеквадратичные отклонения для ХС ^{13}C и ^{19}F , рассчитанных методом DFT/PBE/L22 для свободных *para*-замещённых гексафторбензильных катионов (3), а также их ионных пар с анионом $\text{Sb}_n\text{F}_{5n+1}^-$, где $n = 1-4$.

На Рисунке 3 представлены соотношения экспериментальных и теоретических значений ХС, полученных методом DFT/PBE/L22 для серии *para*-замещённых гексафторбензильных катионов (3) с учётом и без учёта взаимодействия с анионом $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, а также корреляционные выражения для обоих случаев. Взаимодействие с анионом не имеет значительного влияния на ХС ^{13}C , а для ХС ^{19}F получен заметный прирост точности – увеличился коэффициент корреляции R^2 и уменьшился свободный член \mathbf{B} , что говорит о том, что данная модель гораздо лучше описывает экспериментально наблюдаемые величины ХС. По-видимому, сказывается способность атомов фтора координироваться к атомам сурьмы благодаря своим неподелённым парам, за счёт чего может проявляться заметная чувствительность ХС ^{19}F к среде.

Таким образом, определён метод расчёта ХС ^{13}C и ^{19}F для широко-

(a) ХС ^{13}C (b) ХС ^{19}F

$$1: \delta_{^{13}\text{C}}^{\text{эксп.}} = 0,95 \delta_{^{13}\text{C}}^{\text{теор.}} + 1,51; R^2 = 0,976; 1: \delta_{^{19}\text{F}}^{\text{эксп.}} = 1,07 \delta_{^{19}\text{F}}^{\text{теор.}} - 21,57; R^2 = 0,986;$$

$$2: \delta_{^{13}\text{C}}^{\text{эксп.}} = 1,00 \delta_{^{13}\text{C}}^{\text{теор.}} + 2,15; R^2 = 0,985; 2: \delta_{^{19}\text{F}}^{\text{эксп.}} = 1,05 \delta_{^{19}\text{F}}^{\text{теор.}} - 9,93; R^2 = 0,995;$$

Рис. 3: Влияние учёта специфического взаимодействия с анионом $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ на точность расчёта ХС ^{13}C и ^{19}F методом DFT/PBE/L22 в серии *para*-замещенных гексафторбензильных карбокатионов (3).

го диапазона полифторированных π -сопряжённых соединений, как нейтральных, так и карбокатионов, а также показано, что точность расчёта ХС в этих катионах может быть увеличена путём учёта специфической сольватации.

3.2 Исследование констант спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ и $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ в некоторых полифторированных π -сопряжённых карбокатионах и их предшественниках

Важную роль в интерпретации спектров ЯМР полифторированных π -сопряженных соединений играют методы, позволяющие извлечь дополнительную информацию ещё на стадии регистрации спектров. Применение методов двойного резонанса даёт возможность рассматривать спиновые системы взаимодействующих ядер как совокупность более простых подсистем. Например, на Рисунке 4а представлен мультиплет подсистеме

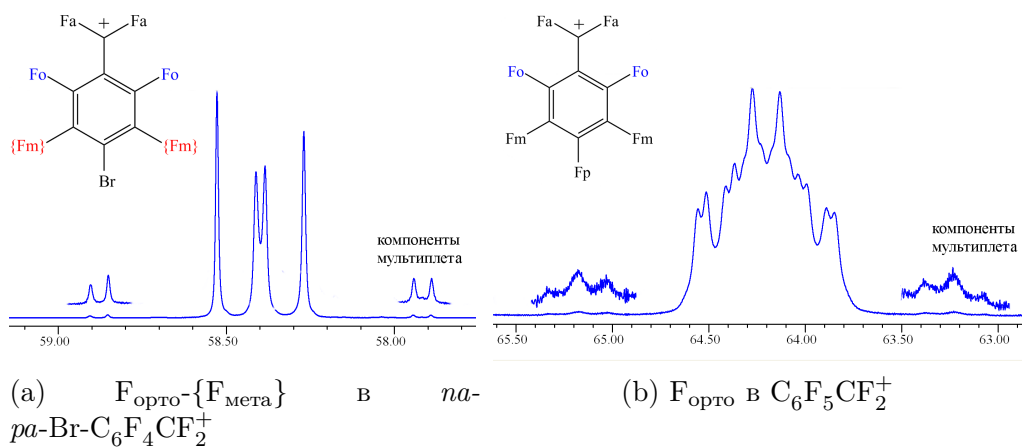
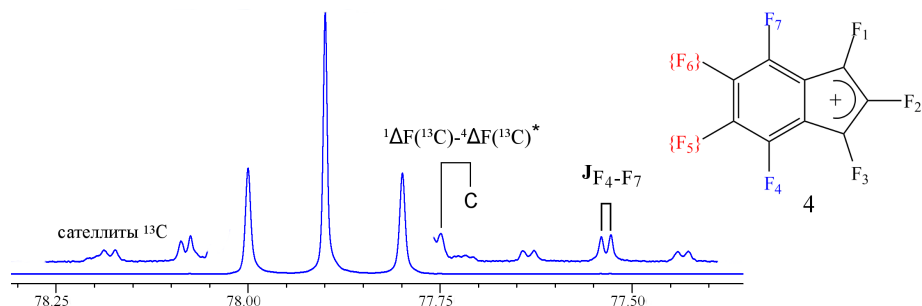


Рис. 4: Мультиплеты ядер $F_{\text{орто}}$ в спектрах ЯМР ^{19}F а) *para*-Br-гексафторбензильного катиона (3в) с подавлением $F_{\text{мета}}$, б) гептафторбензильного катиона (3а).

мы AA'XX' ядер $F_{\text{орто}}$ и $F_{\text{альфа}}$ в *para*-Br-гексафторбензильном катионе (3в) при селективном подавлении резонансной частоты $F_{\text{мета}}$. Несмотря на то, что спектр не интерпретируется по правилам первого порядка, такая система имеет аналитическое решение, откуда могут быть извлечены абсолютные значения КССВ $J_{^{19}\text{F}-^{19}\text{F}}$. Далее, при снятии подавления $F_{\text{мета}}$, можно относительно просто интерпретировать мультиплеты шестиспиновой системы, зная решение для четырёхспиновой. Эти системы аналогичны семиспиновой в гептафторбензильном катионе (3а) (Рисунок 4б), в котором появляется расщепление линий ещё на одном ядре фтора – $F_{\text{пара}}$, поэтому интерпретированные данные для одного катиона могут быть использованы как первоначальный набор КССВ при интерпретации другого, близкого по структуре.

В случае симметричных спиновых систем КССВ $J_{^{19}\text{F}-^{19}\text{F}}$ между химически эквивалентными ядрами могут не проявляться, например, в гептафторинденильном катионе (4) (Рисунок 5). Избыточное вырождение снимается в сателлитах ^{13}C , так как введение метки ^{13}C понижает симметрию системы, а для ядер фтора, имевших совпадающие ХС в изотопном помере ^{12}C , возникает ненулевая разница изотопных сдвигов.

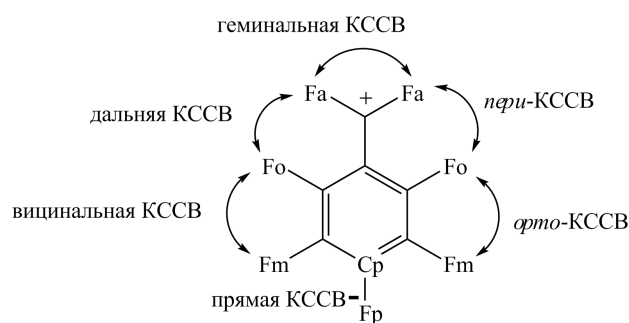
Значения КССВ принципиально зависят от положений взаимодей-



*) C – значение, соответствующее центру мультиплета ядра фтора при ^{13}C (например, F_4), но со сдвигом в сильное поле на полуширину мультиплета при ^{12}C (тогда F_7). Разница изотопных сдвигов ядра F_7 относительно F_4 , а именно ${}^1\Delta F(^{13}\text{C}) - {}^4\Delta F(^{13}\text{C}) = 0,049$ м. д.

Рис. 5: Мультиплет ядер $F_{4,7}$ в спектрах ЯМР гептафторинденильного катиона (4) с подавлением $F_{5,6}$, а также спутники ^{13}C .

ствующих ядер в соединении. Принято различать КССВ в зависимости от числа связей n между взаимодействующими ядрами и по взаимному расположению их в пространстве. По числу связей: $n = 1$ – прямая, $n = 2$ – геминальная, $n = 3$ – вицинальная, $n > 4$ – дальняя. По взаимному расположению в ароматических соединениях: *орто* – между ядрами, которые находятся в *орто*-положении друг к другу в ароматическом кольце (аналогично *мета*- и *пара*-), *перу* – между сближенными ядрами через четыре связи в ароматической системе.



Систематический расчёт КССВ проведён методами поляризационного пропагатора второго порядка SOPPA и SOPPA(CCSD), а также методом DFT (Таблица 3). Расчёт осуществлён в приближении локально плотного базиса, а на взаимодействующие ядра использован один из трёх

наборов базисных функций: (A) – aug-cc-pVTZ-J², (B) – aug-cc-pVTZ-Jf³, (C) – aug-cc-pCVDZ⁴. Для всех остальных атомов использован базис cc-pVDZ. У сближенных ядер проявляется значительный Ферми-контактный (FC) вклад⁵ в КССВ, например, у прямых $^1J_{13C-19F}$ и геминальных $^2J_{19F-19F}$, поэтому их сложно адекватно рассчитать методом DFT. Метод DFT/ВЗЛР с базисом (C) подходит для расчёта дальнего спин-спинового взаимодействия с незначительным FC-вкладом и его применение оправдано для крупных катионов благодаря экономичности к вычислительным затратам. Прямые КССВ $^1J_{13C-19F}$ поддаются расчёту с хорошей точностью методом SOPPA(CCSD) с базисом (C). Для остальных КССВ $J_{19F-19F}$ оптимально подходит метод SOPPA с базисом (A) или (B).

Таблица 3: КССВ $^nJ_{19F-19F}$ и $^1J_{13C-19F}$, Гц, в гептафторбензильном катионе (3a), рассчитанные методами SOPPA, SOPPA(CCSD) и DFT с использованием различных базисов¹⁾.

КССВ	Эксп.	SOPPA			SOPPA(CCSD)			ВЗЛР		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
$^2J_{Fa-Fa'}$	270,3	-280,7	-288,9	-301,3	-282,4	-286,3	-298,3	-406,6	-414,8	-424,2
$^4J_{Fa-FO}$	120,7	122,7	124,9	113,1	118,3	120,4	107,6	148,5	147,8	125,3
$^4J_{Fa-FO'}$	27,4	27,2	27,8	25,6	26,1	26,6	24,0	37,2	37,2	32,6
$^4J_{FO-FO'}$	14,5	-17,2	-17,8	-17,5	-17,0	-17,7	-17,2	-15,3	-15,3	-17,1
$^1J_{Ca-Fa}$	365,4	-417,5	-417,6	-399,7	-408,2	-408,2	-390,4	-478,9	-479,7	-456,9
$^1J_{Cm-Fm}$	270,5	-304,9	-305,7	-296,1	-295,0	-295,5	-285,0	-374,6	-374,8	-356,9

¹⁾ Для атомов, вовлеченных в рассчитываемую КССВ, базис: (A) – aug-cc-pVTZ-J, (B) – aug-cc-pVTZ-Jf, (C) – aug-cc-pCVDZ. Для всех остальных атомов использован базис cc-pVDZ.

В Таблице 4 на примере октафтортолуола (2a) и гептафторбензильного катиона (3a) представлены характерные различия КССВ $^1J_{13C-19F}$ в полифторированных π -сопряженных карбокатионах в сравнении с их пред-

² Базис aug-cc-pVTZ-J: (15s 6p 3d 1f)/[9s 5p 3d 1f] для атомов F и C.

³ Базис aug-cc-pVTZ-Jf: (14s 5p 2d)/[8s 4p 2d] для атомов F и C. Получен из базиса aug-cc-pVTZ-J путём удаления диффузных (1s 1p 1d) и f-функций (Сальников Г. Е.)

⁴ Базис aug-cc-pCVDZ: (11s 6p 2d)/[5s 4p 2d] для атомов F и C.

⁵ Согласно теории константа ССВ является суммой четырёх вкладов Рэмзи: диамагнитного- и парамагнитного спин-орбитальных, спин-дипольного и Ферми-контактного, т. е. $J = J^{DSO} + J^{PSO} + J^{SD} + J^{FC}$.

шественниками. В нейтральных соединениях во всех положениях эти кон-

Таблица 4: Экспериментальные ¹), теоретические ²) КССВ ¹J_{13C-19F} и вклады Рэмзи, Гц, в октафтортолуоле (2а) и гептафторбензильном катионе (3а).

	2 а					3 а					
	J ^{DSO}	J ^{PSO}	J ^{SD}	J ^{FC}	J ^Σ /J ^{Эксп.}	J ^{DSO}	J ^{PSO}	J ^{SD}	J ^{FC}	J ^Σ /J ^{Эксп.}	
¹ J _{CF₃}	1,5	-26,3	8,2	-270,8	-287,3 -273,6	¹ J _{Ca-Fa}	1,1	-74,0	-6,3	-326,8	-405,9 -365,4
¹ J _{Co-fo}	1,2	0,1	2,9	-282,0	-277,8 -259,4	¹ J _{Co-fo}	1,1	-24,0	-7,0	-306,8	-336,7 -299,9
¹ J _{Cm-Fm}	1,1	7,5	3,9	-278,0	-265,5 -252,3	¹ J _{Cm-Fm}	1,1	-2,3	2,2	-296,6	-295,5 -270,5
¹ J _{Cp-Fp}	1,1	-0,2	2,7	-280,6	-277,0 -259,8	¹ J _{Cp-Fp}	1,1	-42,2	-6,9	-301,8	-349,8 -304,8

¹) Знак экспериментального значения КССВ принят тождественным рассчитанному. ²) Расчёт выполнен методом SOPPA(CCSD) с базисом aug-cc-pCVDZ (C) для взаимодействующих ядер фтора и углерода. Для всех остальных атомов использован базис cc-pVDZ.

станты имеют близкие значения и в них доминирует FC-вклад. В случае катионов наблюдается строгая корреляция между КССВ ¹J_{13C-19F} и положением взаимодействующих ядер. Резонансные *орто*- и *пара*-положения характеризуются существенным парамагнитным спин-орбитальным (PSO) вкладом, в нерезонансном *мета*-положении доминирует только FC-вклад.

В гептафторинденильном катионе (4) по значениям КССВ ¹J_{13C-19F} можно судить об участии атомов в распределении дефицита электронной плотности (Таблица 5). В положениях 1 и 3 наблюдаются константы с большим (абсолютным) значением, обусловленным спин-дипольным (SD), PSO- и FC-вкладами, что говорит о значительной доле электронного дефицита в этих положениях, а в положении 2 эта константа относительно мала, в ней определяющим является только FC-взаимодействие. В шестичленном цикле электронная плотность оказывается относительно усреднена по положениям 4 и 5.

Орто-константы ³J_{19F-19F} как в нейтральных толуолах (2), так и бензильных катионах (3), не проявляют специфических различий и имеют величину около 20 Гц, зависят от преобладающих PSO- и SD-вкладов (Таблица 6). В случае катионов взаимодействие ³J_{19F-19F} осуществ-

Таблица 5: Экспериментальные ¹⁾, теоретические ²⁾ КССВ ${}^1J_{13C-19F}$ и вклады Рэмзи, Гц, в гептафторинденильном катионе (4).

КССВ	J^{DSO}	J^{PSO}	J^{SD}	J^{FC}	J^Σ	$J^{\text{эксп.}}$
${}^1J_{C_1-F_1}$	1,2	-58,2	-17,4	-308,6	-383,0	-365,2
${}^1J_{C_2-F_2}$	1,3	0,6	0,5	-298,1	-295,8	-282,3
${}^1J_{C_4-F_4}$	1,2	-21,0	-5,3	-294,1	-319,2	-306,4
${}^1J_{C_5-F_5}$	1,2	-9,8	-5,6	-287,0	-301,2	-284,6

¹⁾ Знак экспериментального значения КССВ принят тождественным рассчитанному. ²⁾ Расчёт выполнен методом SOPPA с использованием модели ионной пары $C_9F_7^+ + SbF_6^-$ с базисом aug-cc-pCVDZ (C) для взаимодействующих ядер фтора и углерода. Для всех остальных атомов использован базис cc-pVDZ.

ляется между ядрами, одно из которых находится в резонансном положении, а другое в нерезонансном. В случае КССВ ${}^4J_{19F-19F}$ в этих катио-

Таблица 6: Экспериментальные ¹⁾ и рассчитанные ²⁾ КССВ ${}^3J_{F_o-F_m}$ и ${}^3J_{F_m-F_p}$, а также вклады Рэмзи, Гц, в октафтортолуоле (2a) и гептафторбензильном катионе (3a).

	2 a					3 a				
	J^{DSO}	J^{PSO}	J^{SD}	J^{FC}	$J^\Sigma/J^{\text{эксп.}}$	J^{DSO}	J^{PSO}	J^{SD}	J^{FC}	$J^\Sigma/J^{\text{эксп.}}$
${}^3J_{F_o-F_m}$	0,4	-26,4	12,5	-0,8	-14,3 -20,6	0,3	-29,3	16,8	-0,6	-12,8 -17,7
${}^3J_{F_m-F_p}$	0,2	-22,5	11,8	-2,4	-12,9 -19,6	0,2	-23,1	7,4	-3,8	-19,3 -22,4

¹⁾ Знак экспериментального значения КССВ принят тождественным рассчитанному. ²⁾ Расчёт выполнен методом SOPPA с базисами aug-cc-pVTZ-Jf (B) для взаимодействующих ядер фтора. Для всех остальных атомов использован базис cc-pVDZ.

нах взаимодействующие ядра оба находятся или в резонансных положениях, или оба в нерезонансных. Случай нерезонансных положений, например КССВ ${}^4J_{F_m-F_m}$, похож по характеру взаимодействия на КССВ в нейтральных соединениях (Таблица 7). В резонансных же проявляются сильные изменения PSO- и SD-вкладов. *Пери*-КССВ ${}^4J_{F_a-F_o}$ в исследованных бензильных катионах (3) характеризуется большим значением, которое обусловлено значительными величинами сразу трёх вкладов – PSO, SD, FC –, которые положительные и тем самым не компенсируют друг друга.

Роль степени π -сопряжения на передачу ССВ отражена на Рисунке 6,

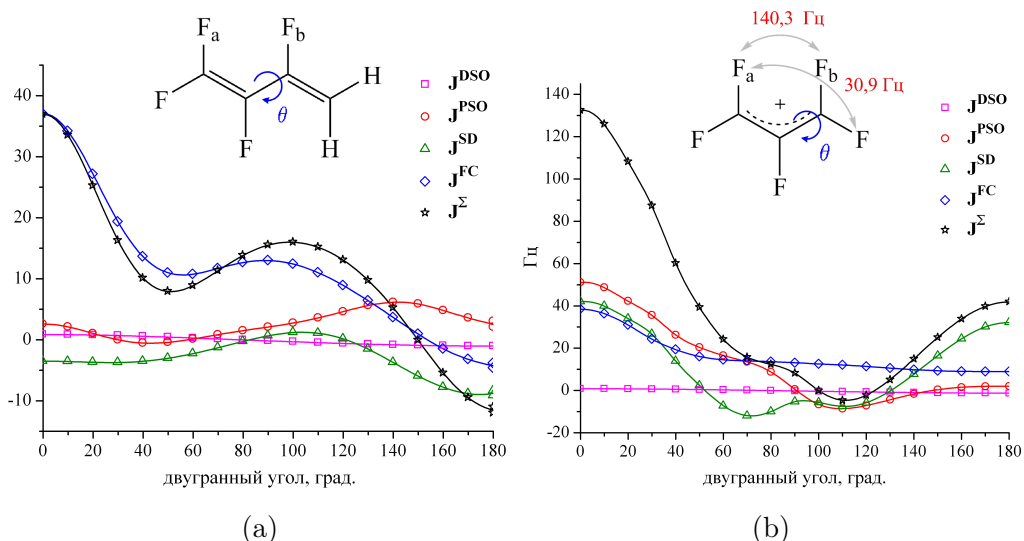
Таблица 7: Экспериментальные и рассчитанные¹⁾ КССВ ${}^4J_{19F-19F}$, Гц, а также вклады Рэмзи в толуоле (2а) и бензильном катионе (3а).

	2 а						3 а				
	J ^{DSO}	J ^{PSO}	J ^{SD}	J ^{FC}	J ^Σ /J ^{Эксп.}		J ^{DSO}	J ^{PSO}	J ^{SD}	J ^{FC}	J ^Σ /J ^{Эксп.}
${}^4J_{CF_3-F_0}$	0,2	2,5	0,2	18,9	21,8	${}^4J_{F_a-F_0}$	1,1	44,8	19,6	54,9	120,4
					22,4	${}^4J_{F_a-F_{0'}}$	-1,1	13,7	10,7	3,3	26,6
${}^4J_{F_0-F_P}$	-1,0	4,9	-1,6	-3,6	-1,3	${}^4J_{F_0-F_P}$	-1,1	30,2	12,9	-1,1	41,0
					5,8						40,7
${}^4J_{F_0-F_{0'}}$	-1,0	-8,8	-4,7	-3,0	-17,4	${}^4J_{F_0-F_{0'}}^2$	-1,0	-30,8	11,5	2,7	-17,7
					-7,5						-14,5
${}^4J_{F_m-F_{m'}}$	-1,0	-0,5	-3,2	-4,2	-9,0	${}^4J_{F_m-F_{m'}}^3$	-1,1	2,7	0,3	-3,3	-1,4
					0,0						-1,8

¹⁾ Расчёт выполнен методом SOPPA с базисами aug-cc-pVTZ-Jf (В) для взаимодействующих ядер фтора. Для всех остальных атомов использован базис cc-pVDZ. Разница изотопных сдвигов в сателлитах ${}^{13}C$: ²⁾ ${}^1\Delta F({}^{13}C) - {}^3\Delta F({}^{13}C) = 0,045$ м. д. ³⁾ ${}^2\Delta F({}^{13}C) - {}^4\Delta F({}^{13}C) = 0,018$ м. д.

на котором представлена теоретическая зависимость значений КССВ ${}^4J_{19F-19F}$ при гипотетическом повороте CF_2 -группы относительно C–C связи в 1,1,2,3-тетрафторбутадиене (5) и пентафтораллильном катионе (6). В нейтральном диене (5) суммарная константа ${}^4J_{19F-19F}$ практически повторяет поведение FC-вклада, который имеет тенденцию быстро убывать по мере удаления ядер (Рисунок 6а). В аллильном катионе (6) FC-вклад имеет такой же характер, но является доминирующим лишь в диапазоне $\theta \approx 60^\circ - 130^\circ$. PSO- и SD-вклады имеют сложную зависимость, но значительно влияют на суммарную величину (Рисунок 6б).

Важным для теоретического рассмотрения является вопрос о пути передачи FC-взаимодействия. На Рисунке 7 показана плотность энергии связывания в *перу*-КССВ ${}^4J_{F-F}$, полученная как разность между состояниями с параллельной ($\uparrow\uparrow$) и антипараллельной ($\uparrow\downarrow$) ориентации спинов ядер, между которыми рассматривается FC-взаимодействие. В бензильных катионах (3) FC-взаимодействие передаётся как «через связи», так и «через пространство» (по кратчайшему пути за счёт эффективного перекрытия орбиталей фтора) (Рисунок 7а). В нафтилметильном катионе (7) представлены две *перу*-константы, но КССВ ${}^4J_{F_1-F_8}$ соответствует резонансным положениям атомов фтора (102 Гц) (Рисунок 7б), а



Расчёт выполнен методом SOPPA/aug-сс-pVTZ-Jf (B) для взаимодействующих ядер фтора. Для всех остальных атомов использован базис сс-pVDZ. Экспериментальные значения для пентафтораллильного катиона (6) взяты из работы *Бахмутов В. И., Галахов М. В. Усп. Хим., 1988, 57, 1467-1487.*

Рис. 6: Рассчитанные значения КССВ ${}^4J_{19F-19F}$ между ядрами F_a и F_b в зависимости от двугранного угла в а) тетрафторбутadiене (5) и б) пентафтораллильном катионе (6).

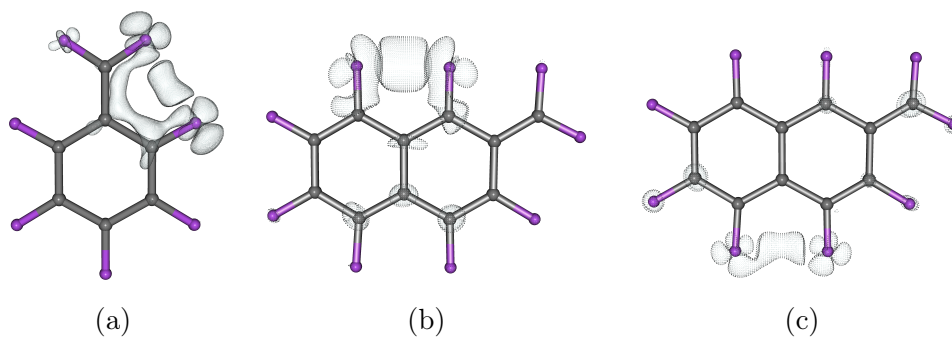


Рис. 7: Пути передачи FC-взаимодействия в *peri*-КССВ ${}^4J_{19F-19F}$ бензильного (2а) и нафтил-2-метильного (7) катионов.

КССВ ${}^4J_{F_4-F_5}$ – нерезонансным (66 Гц), которая сопоставима с соответствующей константой в нейтральном октафторнафталине (Рисунок 7с). Расчёт показал, что значения FC-вклада для них близки (≈ 50 Гц), а его передача осуществляется в основном через пространство (Рису-

нок **7b** и **7c**). Значительная разница величин констант обусловлена PSO-взаимодействием (≈ 30 Гц).

4 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 по теме Проекта

- [1] Analysis of ^{13}C and ^{19}F NMR spectra of tetrafluorophthalic anhydride and its derivatives / I.P. Chuikov, D.S. Fadeev, V. I. Mamatyuk et al. // *J. Fluorine Chem.* — 2011. — Vol. 132, no. 8. — Pp. 512–515.
- [2] The Investigation of NMR parameters of the heptafluoroindenyl cation / D. S. Fadeev, I. P. Chuikov, V. M. Karpov, V. I. Mamatyuk // *J. Fluorine Chem.* — 2017. — Vol. 197. — Pp. 1 – 5.
- [3] *Fadeev D. S., Chuikov I. P., Mamatyuk V. I.* A study of NMR parameters of *para*-substituted polyfluorinated benzyl cations and their precursors // *J. Fluorine Chem.* — 2016. — Vol. 182. — Pp. 53–60.
- [4] The investigation of NMR parameters of Heptafluoroindenyl cation / D. S. Fadeev, I. P. Chuikov, V. I. Mamatyuk, V. M. Karpov // III School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics", 7–11 September 2014, Novosibirsk.
- [5] Experimental and theoretical investigation of NMR-parameters of heptafluoroindenyl cation / D. S. Fadeev, I. P. Chuikov, V. I. Mamatyuk, V. M. Karpov // CTOC - 2015 "Current Topics in Organic Chemistry", 21–27 April 2015, Sheregesh, Russia,.
- [6] *Fadeev D. S., Mamatyuk V. I.* Stereochemical Features of the Fluorine–Fluorine Coupling Constants in π -Systems // 13th School-Conference for Young Scientists, 12–19 September 2010, Novosibirsk.

- [7] 1,1-Difluoronaphthalene-2(1H)-ones in Diels-Alder reaction / P. A. Zaikin, O. T. Dyan, D. S. Fadeev et al. // *J. Fluorine Chem.* — 2017. — Vol. 199. — Pp. 20 – 29. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022113916305048>.
- [8] *Фадеев Д.С., Маматюк В.И.* Особенности стереохимической зависимости констант спин-спинового взаимодействия ^{19}F - ^{19}F в π -системах // XIII Молодежная школа-конференция по органической химии, 12–19 Сентября 2010 г., Новосибирск.
- [9] *Фадеев Д.С., Маматюк В.И.* Экспериментальное и теоретическое исследование ЯМР параметров фторсодержащих π -сопряженных карбокатионов и их предшественников // X Международный семинар по магнитному резонансу, 2–7 Марта 2010, Ростов-на-Дону.
- [10] *Фадеев Д.С., Чуйков И.П., Маматюк В.И.* Экспериментальное и теоретическое исследование ЯМР-параметров полифторированных пара-замещённых бензильных карбокатионов // V Всероссийская конференция «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях», 20–22 Апреля 2011 г., Казань.
- [11] Исследование ЯМР-параметров полифторированных нафтилметильных катионов / Д. С. Фадеев, И. П. Чуйков, В. М. Карпов et al. // Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии», 5–9 Июня 2017 г., Новосибирск.
- [12] *Фадеев Д. С., Чуйков И. П., Маматюк В. И.* Неэмпирические и DFT расчеты химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{19}F замещенных пентафторбензолов // *ЖСХ.* — 2013. — Т. 54, Приложение 1. — С. 180–185.
- [13] Анализ спектров ЯМР ^{19}F и ^{13}C тетрафторфталевого ангидрида и его производных / И. П. Чуйков, Д. С. Фадеев, В. И. Маматюк et al. // XX Симпозиум «Современная химическая физика», 8–12 Сентября 2008 г., г. Туапсе.

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.