

УДК 539.193:537.635

**НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ И DFT-РАСЧЕТЫ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ
В СПЕКТРАХ ЯМР ^{19}F И ^{13}C ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕНТАФТОРБЕНЗОЛОВ****Д.С. Фадеев, И.П. Чуйков, В.И. Маматюк***Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН*
E-mail: dsf@nioch.nsc.ru*Статья поступила 1 февраля 2013 г.*

Проведены расчеты химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F и ^{13}C замещенных пентафторбензолов методами Хартри–Фока и функционала электронной плотности. 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 GIAO-DFT. Этот метод был использован для предсказания химических сдвигов ^{19}F и ^{13}C гептафторбензильного катиона в среде SbF_5 . Лучшее соответствие расчетных и экспериментальных величин достигается при учете влияния противоиона.

Ключевые слова: пентафторбензол, ЯМР, квантово-химический расчет, гептафторбензильный катион.

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия ЯМР широко используется для исследования строения фторсодержащих органических соединений. К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал по значениям параметров их ЯМР спектров, но сведения о теоретических расчетах химических сдвигов (ХС) ^{19}F и ^{13}C остаются недостаточно полными. Одной из хорошо изученных систем являются производные пентафторбензола общей формулы $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$, интерпретация спектров которых осуществляется с помощью эмпирических схем на основе свойств аддитивности или электронных эффектов заместителей в виде σ -констант Гамета—Тафта [1, 2]. К настоящему моменту получили развитие неэмпирические методы квантово-химического расчета, которые хорошо зарекомендовали себя для предсказания ЯМР параметров углеводородов [3]. Менее широко эти методы используются для расчета характеристик ЯМР спектров фторзамещенных соединений. Такая работа была проведена для бензолов, содержащих от одного до шести атомов фтора, с использованием различных методов расчета как с учетом, так и без учета эффектов взаимодействия электронов [4]. В ней было показано, что учет динамической электронной корреляции важен для точной геометрической оптимизации соединений, в то время как при непосредственном расчете экранирования ядер учет корреляции электронов влияет на результат значительно меньше. Как оказалось, достаточно точные результаты могут быть получены, используя метод Мёллера—Плессе второго порядка (MP2) и базисный валентно-расщепленный набор функций 6-31G**, а также метод функционала электронной плотности (DFT) с таким же базисом. Отмечается, что методы Хартри-Фока (HF) и метод самосогласованного поля полного активного пространства орбиталей (CASSCF) склонны занижать значения длин связей С—F в ароматическом кольце.

Сандерс с соавторами [5] указывают на некоторое преимущество методов DFT при расчете изотропных констант во фторзамещенных бензолах, в то время как наибольшей предсказательной способностью для значений элементов тензора экранирования и их ориентаций обладают методы Хартри—Фока по сравнению с GIAO-MP2 и DFT.

В данной работе обсуждаются результаты расчета изотропных констант экранирования ^{13}C и ^{19}F в соединениях $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{OH}, \text{CN}$) с заместителями, проявляющими различные электронные донорно-акцепторные свойства, а также в гептафторбензильном катионе $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2^+$, который можно рассматривать как пентафторбензол с функциональной группой CF_2^+ . Эти результаты интересны в контексте дальнейших теоретических исследований химических сдвигов ^{13}C и ^{19}F в спектрах различных полифторированных сопряженных катионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вычисления проведены с помощью квантово-химических программ Природа [6, 7] и Dalton-2.0 [8].

Оптимизация геометрических параметров. Оптимизацию геометрических параметров соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ проводили для изолированных молекул в газовой фазе при помощи метода функционала электронной плотности DFT с функционалом PBE [9] в базисе L22 [10] ($8s4p2d$)/[$3s2p1d$] для H, ($12s8p5d2f$)/[$6s5p3d1f$] для C, N, O, F квантово-химической программы Природа.

Для расчета химических сдвигов гептафторбензильного катиона с учетом аниона Sb_2F_{11} было генерировано пять приближений с помощью программы Coalescence Kick program [12], геометрические параметры которых затем оптимизировались по вышеназванному методу. ХС этих приближений в конечном итоге усреднялись.

Расчет химических сдвигов ^{13}C и ^{19}F . Для расчета ХС использовали метод Хартри—Фока (HF) и метод функционала электронной плотности (DFT) с гибридным трехпараметровым функционалом B3LYP, а также обменно-корреляционными функционалами PBE и KT2 с применением различных базисных функций. Расчет проводили для молекул в газовой фазе. Полученные из расчета значения ХС сравнивали с экспериментальными данными из литературных источников [1, 11], а для гептафторбензильного катиона — с данными, полученными в собственных исследованиях. Все расчеты проводились в варианте калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO).

Экспериментальные значения ХС ^{19}F соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ соответствуют 5 %-му раствору в CCl_4 , что позволяет минимизировать сольватационные эффекты растворителя и межмолекулярные взаимодействия исследуемых соединений.

Гептафторбензильный катион получали смешиванием октафтортолуола с SbF_5 в мольном соотношении 1:6, аналогично описанному в работе [13]. ХС измеряли относительно внешнего стандарта (капилляр с 1 %-м раствором C_6F_6 в дейтероацетоне).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соответствие экспериментальных и рассчитанных ХС соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ охарактеризовано линейными корреляциями вида

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

Параметры корреляционных прямых, построенных для расчетов ХС в различных приближениях, представлены в табл. 1. По результатам, представленным в табл. 1, можно проследить, что увеличение точности расчета происходит по мере увеличения базисного набора функций. При этом оказалось, что при одном и том же базисе метод HF уступает DFT как по времени расчета, так и по предсказательной способности. Можно отметить, что результаты расчета в рамках метода DFT больше зависят от величины базиса, чем от выбранного функционала, хотя в некоторых случаях может наблюдаться и ухудшение показателей при увеличении базисного набора, что имеет подтверждение у других авторов [4], например, для базиса 6-311+G*. Наиболее под-

Т а б л и ц а 1

Параметры корреляции теоретических и экспериментальных ХС соединений $C_6F_5X^*$

Метод расчета	Базис	Для ХС ^{19}F			Для ХС ^{13}C			
		R^2	A	B	R^2	A	B	
HF	6-31G	0,90	0,81	-1,03	0,97	1,12	-3,48	
	6-311G	0,90	0,77	-0,97	0,95	1,17	-4,21	
	cc-pVDZ	0,91	0,77	-1,45	0,96	1,05	-3,77	
	cc-pCsVDZ	0,91	0,77	-1,44	0,96	1,06	-3,86	
DFT	B3LYP	6-31G	0,95	0,79	-2,85	0,98	1,04	-2,40
		6-311G	0,95	0,74	-2,63	0,98	1,03	-2,83
		6-311G для C	0,93	0,84	-2,63	0,98	1,07	-3,22
		6-311+G* для F ¹						
		6-311+G*	0,91	0,73	-1,12	0,97	0,91	-2,96
		cc-pVDZ	0,95	0,79	-3,31	0,98	1,01	-2,71
		cc-pCsVDZ ²	0,96	0,79	-3,32	0,98	1,01	-2,73
		cc-pVDZ/	0,94	0,77	-2,98	0,99	1,02	-2,61
		cc-pVTZ						
		cc-pVTZ	0,94	0,78	-3,00	0,99	0,90	-2,26
	PBE	L22	0,97	0,79	-0,06	0,99	0,86	0,25
		cc-pVTZ	0,95	0,74	-3,54	0,99	0,88	-1,92
	KT1	IGLO-II	0,95	0,74	-3,86	0,99	0,92	-1,60
	KT2	IGLO-III ³	0,94	0,77	-3,92	0,99	0,93	-1,75

*При расчете корреляционных соотношений значения для гептафторбензильного катиона не учитывали.

^{1,2,3} Для атомов Cl использовали базисы: ¹ 6-311G*, ² aug-cc-pVDZ, ³ IGLO-II.

ходящим методом расчета ХС ^{19}F из представленных оказался GIAO-DFT с функционалом PBE в совокупности с базисом L22, реализованный в программе Природа (табл. 2, 3). Наклон аппроксимирующих прямых меньше 1 указывает на общую тенденцию к завышению рассчитываемых величин.

Графическое представление алгебраических выражений для ХС ^{19}F и ^{13}C представлены на рис. 1.

Данные табл. 3 можно сопоставить с эмпирическими схемами, полученными в работе [1].

$$\delta_{орто}(F) = -0,60\sigma_I + 24,50\sigma_R - 143,27, \quad R^2 = 0,573, \quad \sigma = 9,00, \quad (2)$$

$$\delta_{мета}(F) = 4,59\sigma_I + 6,09\sigma_R - 163,15, \quad R^2 = 0,928, \quad \sigma = 0,91, \quad (3)$$

$$\delta_{пара}(F) = 7,65\sigma_I + 29,05\sigma_R - 156,21, \quad R^2 = 0,928, \quad \sigma = 3,08, \quad (4)$$

где σ_I и σ_R — константы Гамета—Тафта.

Из этого сопоставления видно, что квантово-химический расчет для случая химических сдвигов в соединениях C_6F_5X имеет значительные преимущества по сравнению с представленными эмпирическими выражениями. При этом в рамках одной линейной зависимости удастся оценить ХС для всех положений атомов по отношению к заместителю, причем, судя по коэффициентам корреляции, качество таких оценок значительно выше, особенно для углеродных спектров. Стоит отметить, что как в эмпирическом приближении (выражение 2), так и квантово-химическом расчете на уровне PBE/L22 наибольшее отклонение ХС наблюдается для атомов фтора и углерода в орто-положении и известно оно как "орто-эффект" [14], что может говорить о необходимости более точного учета эффектов заместителя.

Этот же метод был использован для расчета ^{13}C и ^{19}F химических сдвигов в гептафторбензильном катионе (см. табл. 2). Для атомов фтора, особенно в орто- и пара-положениях, сдвиги имеют значительные отклонения от экспериментальных. Не исключено, что в этом случае про-

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные (экспериментальные)* химические сдвиги ^{19}F и ^{13}C относительно C_6F_6

Заместитель X	$F_{орто}$	$F_{мета}$	$F_{пара}$	$C_{инсо}$	$C_{орто}$	$C_{мета}$	$C_{пара}$
—H	29,68 (24,9)	2,39 (0,7)	13,05 (9,4)	-46,46 (-38,3)	8,01 (8,2)	-0,47 (-0,6)	4,69 (3,6)
—CH ₃	21,84 (18,8)	-0,68 (-1,0)	6,46 (3,7)	-33,63 (-27,4)	6,98 (7,3)	-0,68 (-0,4)	2,15 (1,9)
—CF ₃	28,06 (23,1)	3,88 (2,7)	18,44 (15,4)	-36,74 (-32,3)	6,69 (7,1)	-0,21 (-0,4)	5,76 (5,9)
—Cl	25,77 (23,5)	1,73 (1,3)	8,27 (6,8)	-31,42 (-30,3)	6,45 (6,9)	0,06 (0,0)	2,13 (2,4)
—OCH ₃	5,61 (4,5)	-1,28 (-1,9)	2,10 (-1,6)	-6,61 (-3,3)	5,84 (4,0)	0,04 (0,0)	0,99 (-1,0)
—NO ₂	23,49 (16,2)	3,60 (3,8)	23,98 (14,5)	-16,43 (-11,9)	6,77 (3,2)	0,32 (-0,7)	7,14 (5,2)
—OH	-8,34 (-1,4)	-2,13 (-1,7)	-8,14 (-6,8)	-9,64 (-7,3)	-1,82 (0,6)	-0,08 (0,0)	-3,28 (-2,2)
—CN	37,96 (30,4)	5,04 (3,7)	24,27 (19,4)	-55,16 (-48,1)	11,02 (10,1)	-0,37 (0,4)	7,28 (7,6)
—CF ₂ ⁺	81,85 (64,21)	32,85 (16,22)	122,28 (83,39)	-50,19 (-45,19)	15,25 (16,19)	2,67 (1,17)	28,13 (26,25)

* Перерасчет величин ХС ^{19}F [1] производили, используя значение $\delta_{\text{F}}(\text{C}_6\text{F}_6) = 163,1$ м.д. в сильное поле от CCl_3F , а ^{13}C [11] — $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{F}_6) = 138,3$ м.д. в слабое поле от TMS.

Т а б л и ц а 3

Среднеквадратичное отклонение для рассчитанных ХС ^{19}F и ^{13}C в пентафторбензолах, м.д. (расчет проведен на уровне теории PBE/L22)

^{19}F				^{13}C				
Общий	$F_{орто}$	$F_{мета}$	$F_{пара}$	Общий	$C_{инсо}$	$C_{орто}$	$C_{мета}$	$C_{пара}$
1,78	2,33	0,61	1,93	1,25	0,86	1,43	0,52	0,96

Т а б л и ц а 4

Расчет значений ХС ^{13}C и ^{19}F на уровне PBE/L22 в гексафторбензильном катионе с учетом и без учета сольватации

Атом	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2^+$ несольватированный	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2^+$ сольватированный $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	Эксперимент, м.д. (отн. C_6F_6)	Атом	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2^+$ несольватированный	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2^+$ сольватированный $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	Эксперимент, м.д. (отн. C_6F_6)
$C_{инсо}$	-50,19	-48,51	-45,19	$F_{орто}$	81,85	73,74	64,21
$C_{орто}$	15,25	15,35	16,19	$F_{мета}$	32,85	19,30	16,22
$C_{мета}$	2,67	1,62	1,17	$F_{пара}$	122,28	95,97	83,39
$C_{пара}$	28,13	25,04	26,25	CF_2^+	198,45	192,37	195,74
CF_2^+	32,84	32,23	36,67				

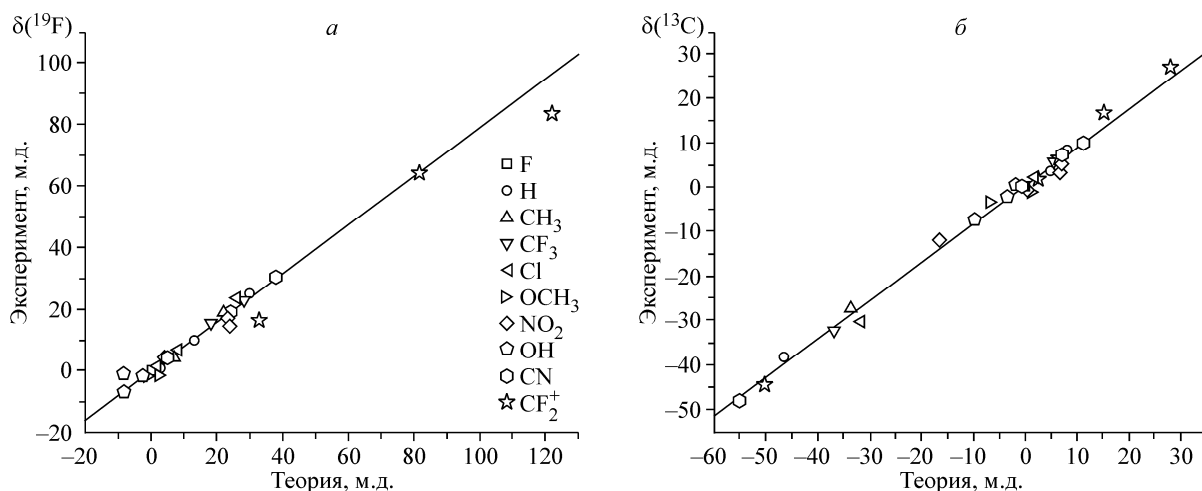


Рис. 1. Соотнесение экспериментальных ХС с рассчитанными значениями на уровне теории РВЕ/L22: $R^2 = 0,97$, $A = 0,79$, $B = -0,06$ (а), $R^2 = 0,99$, $A = 0,86$, $B = 0,25$ (б). Значения для гептафторбензильного катиона при расчете параметров аппроксимирующих прямых не учитывали

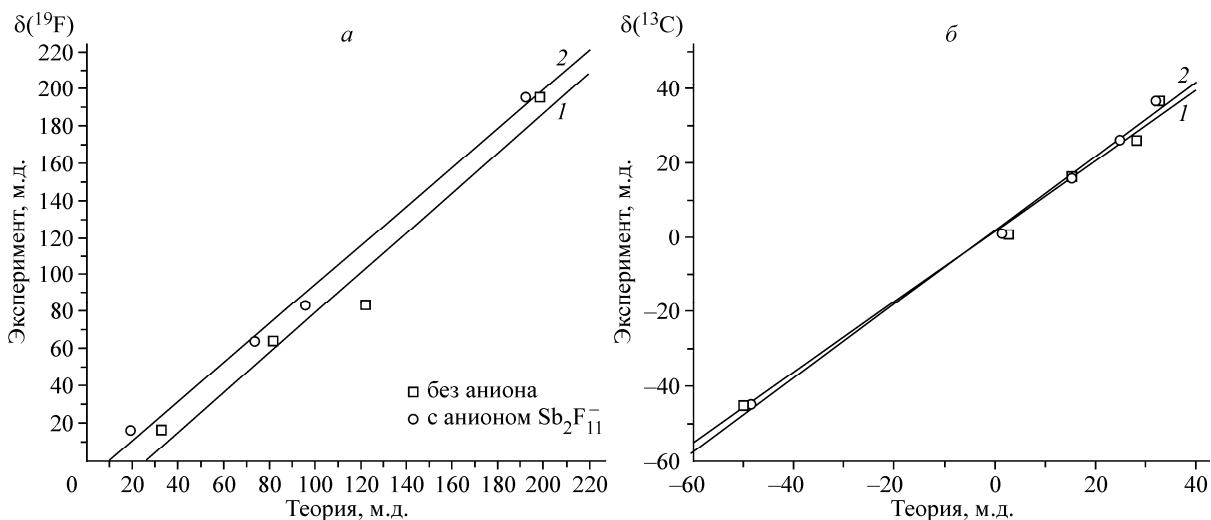


Рис. 2. Графическое представление данных табл. 4: прямая 1 соответствует несольватированному катиону ($R^2 = 0,948$, $A = 1,07$, $B = -26,19$); прямая 2 — сольватированному катиону ($R^2 = 0,990$, $A = 1,05$, $B = -10,08$) (а), прямая 1 ($R^2 = 0,991$, $A = 0,956$, $B = 1,54$), прямая 2 ($R^2 = 0,995$, $A = 0,990$, $B = 1,90$) (б)

является особенностью образца: катион может быть сильно ассоциирован с противоионом, а также со специфическим растворителем — сильной кислотой Льюиса SbF_5 . Так, при учете влияния противоиона, а именно, при расчете ХС в системе $(\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2^+ - \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)$ было обнаружено заметное увеличение точности по сравнению с таким же расчетом для несольватированного гептафторбензильного катиона $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2^+$ (табл. 4).

На рис. 2 в графическом виде представлены данные табл. 4. При прямом учете растворителя наблюдается как увеличение коэффициента корреляции расчетных и экспериментальных данных, так и общее улучшение аппроксимирующих прямых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты ХС в спектрах ЯМР ^{19}F и ^{13}C замещенных пентафторбензолов методами HF и DFT. Расчетные значения сопоставлены с экспериментальными данными, известными из литературы. Показано, что ХС в неполярных растворителях с достаточно высокой точно-

стью могут быть предсказаны, используя метод GIAO-DFT(PBE/L22), реализованный в квантово-химической программе Природа. Этот метод был использован для предсказания химических сдвигов ^{19}F и ^{13}C гептафторбензильного катиона в среде SbF_5 . Лучшее соответствие расчетных и экспериментальных величин достигается при учете влияния противоиона. Метод может быть распространен на теоретические исследования ХС ^{13}C и ^{19}F в спектрах различных полифторированных сопряженных катионов и их предшественников.

Авторы выражают благодарность Г.Е. Сальникову и А.М. Генаеву за консультации по квантово-химическим программам Dalton и Природа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pushkina L.N., Stepanov A.P., Zhukov V.S., Naumov A.D.* // Organ. Magn. Res. – 1972. – **4**. – P. 607.
2. *Hogben M.G., Graham W.A.G.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – **91**, N 2. – P. 283.
3. *Webb G.A., Karadakov P.B., England J.A.* // Bull. Pol. Acad. Sci., Chem. – 2000. – **48**, N 1. – P. 101.
4. *Alkorta I., Elguero J.* In: Computational Spectroscopy / Ed. J. Grunenberg. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – P. 37 – 62.
5. *Sanders L.K., Oldfield E.* // J. Phys. Chem. A – 2001. – **105**, N 34. – P. 8098.
6. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **281**, N 1-3. – P. 151.
7. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. АН, Сер. хим. – 2005. – С. 804.
8. Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0, 2005; see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>
9. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865.
10. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **416**, N 1-3. – P. 116.
11. *Резвухин А.И., Фурун Г.Г., Калабин Г.А. и др.* // Изв. СО АН, Сер. хим. н. – 1982. – Вып. 5, № 12. – С. 94.
12. *Sergeeva A.P., Averkiev B.B., et al* // J. Chem. Phys. – 2011. – **134**. – P. 224304.
13. *Pozdnyakovich Yu.V., Shteingarts V.D.* // J. Fluor. Chem. – 1974 – **4** – P. 283.
14. *Kurur A., Kurur N.D.* // Magn. Res. Chem. – 2005. – **43**. – P. 132.