

KİMYA

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТОВ СОПРЯЖЕНИЯ МЕТОДОМ
СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{19}F . СПЕКТРЫ ЯМР ^{19}F
ОРГАНИЛ-4-ФТОРФЕНИЛ-СУЛЬФИДОВ

И.А.АЛИЕВ

Бакинский Государственный Университет
science_dp@bsu.az

Впервые систематически изучены спектры ЯМР ^{19}F органил-4-фторфенилсульфидов. Установлено, что увеличение разветвленности алкильного заместителя в ряду $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ приводит к стерическому нарушению p - π -сопряжения атома серы с ароматическим фрагментом. Найдена количественная взаимосвязь между ХС ^{19}F и структурными константами заместителей. Характер изменений ХС ^{19}F в ряду $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ свидетельствует о стерическом ингибировании p - π -сопряжения серы с ароматическим кольцом, которое количественно оценивается ХС $4\text{-}^{19}\text{F}$ от стерических констант $E_S^0(\text{CH}_2\text{R})$. Влияние электроотрицательных заместителей на ХС ^{19}F принципиально различно и определяется индукционным эффектом заместителей у атома серы.

Целенаправленный поиск путей синтеза и изучение новых типов органических соединений серы [1] составляют одну из центральных проблем органической химии. Интерес к структуре [2] и реакционной способности органических соединений серы обусловлен широким применением сероорганических соединений в различных областях народного хозяйства (фармакологические препараты, стимуляторы биохимических процессов, средства борьбы с вредителями сельского хозяйства, антикоррозионные покрытия, присадки к смазочным маслам и топливам, аналитические реагенты и т.д.).

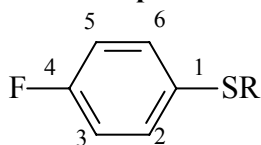
Особенностью строения сульфидов $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ является наличие в бензольном кольце двух способных к сопряжению гетероатомов серы и фтора. Удаленность фтора от органилтиогруппы создает дополнительные возможности для изучения характера внутримолекулярного взаимодействия серы с бензольным кольцом методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F .

Этот метод широко используется для оценки электронных эффектов заместителей в производных фторбензола из-за высокой чувствительности экранирования ядер ^{19}F к изменению полярности σ -связи С- F , π -заряда на атоме F и порядка π -связи С- F [3], а также в химической биологии [4]. Характер изменения $\delta^{19}\text{F}$ для рассматриваемых алкил-4-фторфенилсульфидов свидетельствует о преобладании вклада взаимодействия НЭП атома серы с π -электронами бензольного кольца. Так, несмотря на то, что алкилтиогруппа по своему индукционному эффекту является электроноакцептором, ядра ^{19}F более экранированы в

соединениях (1-28) (табл.1,2), чем во фторбензоле¹.

Таблица 1

Химические сдвиги ЯМР ¹H в органил-4-фторфенилсульфидах



№ соединения	R	Химические сдвиги, σ м.д.		
		H ²⁽⁶⁾	H ³⁽⁵⁾	R
1	Me	7,11	6,86	2,37
2	Et	7,23	6,87	2,74; 1,19
3	n-Pr	7,21	6,84	2,74; 1,58; 0,95
4	изо-Pr	7,29	6,88	3,15; 1,20
5	n-Bu	7,21	6,85	2,77; 1,45; 0,89
6	изо-Bu	7,20	6,83	1,77; 1,03
7	трет -Bu	7,42	6,90	1,21
8	n-Am	7,20	6,84	2,77; 1,38; 0,86
9	изо-Am	7,21	6,85	2,79; 1,39; 0,96
10	n-C ₆ H ₁₃	7,20	6,84	2,75; 1,30; 0,90
11	n-C ₇ H ₁₅	7,20	6,84	2,76; 1,24; 0,86
12	n-C ₈ H ₁₇	7,20	6,84	2,75; 1,25; 0,86
13	n-C ₉ H ₁₉	7,20	6,84	2,75; 1,23; 0,88
14	n-C ₁₀ H ₂₁	7,21	6,87	2,78; 1,26; 0,86
15	цикло-C ₆ H ₁₁	7,29	6,86	2,84; 1,79; 1,25
16	CH=CH ₂	7,26	6,91	6,36; 5,09
17	CH ₂ CH=CH ₂	7,25	6,86	3,34; 5,67; 4,92
18	CH ₂ CH ₂ OH	7,25	6,86	2,90; 3,60
19	CH ₂ CH ₂ Cl	7,30	6,90	3,09; 3,35
20	CH ₂ CH ₂ Br	7,28	6,90	2,96; 2,94
21	CH ₂ CH ₂ CN	7,35	6,94	2,95; 2,44
22	Ph	7,20	6,80	7,10 (Ph)
23	CH ₂ Ph	6,98	6,73	3,77; 7,10
24	CH=CH-Ph-цис	7,30	6,82	6,40, 6,24 (J 10, 5Гц)
25	CH=CH-Ph-транс	7,30	6,82	6,66; 6,54; (J 15, 5Гц)
26	CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4	7,30	6,88	4,04
27	C ₂ H ₄ SC ₆ H ₄ F-4	7,23	6,91	2,65
28	CH ₂ N(Et) ₂	7,36	6,86	4,35; 2,50; 1,01

С увеличением разветвленности алкильного радикала сигналы ¹⁹F смещаются в слабое поле, причем δ ¹⁹F (0,05 м.д.) в соединении 4-FC₆H₄SR (R=трет-Bu) практически равен значению δ ¹⁹F во фторбензоле.

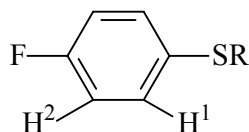
Логично считать, что смещение сигналов ¹⁹F в слабое поле с разветвлением алкильного заместителя отражает изменение интенсивности р-π-сопряжения в системе RSC₆H₄F-4, зависящего, в свою очередь, от пространственной

¹ δ ¹⁹F во фторбензоле принят нами за 0, поэтому сигналы, лежащие в сильном поле от FPh, имеют отрицательные значения, а в слабом положительные.

ориентации и подвижности группы RS. Учитывая, что р-π-перекрывание

Таблица 2

Химические сдвиги ^{19}F и КССВ в спектрах ЯМР ^{19}F органил-4-фторфенилсульфидов



№ соединения	R	XC		КССВ		Константы [7]	
		$\delta^{19}\text{F}$	$\Delta \delta^{19}\text{F}$	H ¹ -F	H ² -F	Полевые (F)	Резонансные (R)
1	Me	45,09	-4,30	8,4	5,4	-0,04	-0,13
2	Et	46,36	-3,03	8,25	5,3	-0,05	-0,10
3	n-Pr	46,23	-3,16	8,25	5,25	-0,06	-0,08
4	изо-Pr	47,59	-1,80	8,5	5,4		
5	n-Bu	46,17	-3,22	8,25	5,15		
6	изо-Bu	46,11	-3,28	8,3	5,4		
7	трет -Bu.	49,44	0,05	8,5	5,6		
8	n-Am	46,17	-3,22	8,15	5,2		
9	изо-Am	46,18	-3,21	8,25	5,26		
10	n-C ₆ H ₁₃	46,17	-3,22	8,25	5,3		
11	n-C ₇ H ₁₅	46,16	-3,23	8,4	5,15		
12	n-C ₈ H ₁₇	46,16	-3,23	8,15	5,3		
13	n-C ₉ H ₁₉	46,16	-3,23	8,3	5,2		
14	n-C ₁₀ H ₂₁	46,16	-3,22	8,25	5,4		
15	цикло-C ₆ H ₁₁	47,40	-1,99	8,4	5,15		
16	CH=CH ₂	48,24	-1,15	8,3	5,4	0,07	-0,08
17	CH ₂ CH=CH ₂	47,08	-2,31	8,4	5,3		
18	CH ₂ CH ₂ OH	47,32	-2,07	8,4	5,2		
19	CH ₂ CH ₂ Cl	48,34	-1,05	8,4	5,2		
20	CH ₂ CH ₂ Br	48,43	-0,96	8,4	5,1		
21	CH ₂ CH ₂ CN	48,91	-0,48	8,2	5,2		
22	Ph	48,23	-1,16	8,4	5,3		
23	CH ₂ Ph	47,40	-1,99	8,2	5,3		
24	CH=CH-Ph-цис	47,90	-1,49	8,2	5,2		
25	CH=CH-Ph-транс	48,18	-1,21	8,5	5,2		
26	CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4	48,66	-0,73	8,3	5,1		
27	C ₂ H ₄ SC ₆ H ₄ F-4	47,72	-1,67	8,2	5,1		
28	CH ₂ N(Et) ₂	46,88	-2,51	8,4	5,3		
29	Ac	50,90	1,51	8,5	5,5	0,32	0,20
30	ClCH ₂ C(O)	51,85	2,46	8,1	5,2		
31	CCl ₃ C(O)	53,24	3,85	8,1	5,1		
32	PhC(O)	50,94	1,55	8,4	5,2	0,30	0,16

(и энергия р-π-сопряжения) максимально в плоских конформациях², а в непо-

² В них бензольное кольцо и группа RS находятся в одной плоскости.

ских существенно ослабляется, полученные результаты следует рассматривать как доказательство нарушения р-π-сопряжения в алкиларилсульфидах с объемистым алкильным радикалом в силу конформационных причин (ср. с [5]).

Таким образом, величины ХС ^{19}F и характер их изменений свидетельствуют, что в системе $\text{RSC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 с увеличением разветвленности алкильных заместителей возрастают стерические препятствия р-π-сопряжению. Косвенным подтверждением этого могут служить тесные зависимости, полученные для $\delta^{19}\text{F}$ с константами $E_S^0(\text{CH}_2\text{R})$, которые приближенно отражают пространственные характеристики фрагмента RS

$$\Delta^{19}\text{F} = -4,64 + 2,42 E_S^0(\text{CH}_2\text{R}); \quad r = 0,991; \quad s = 0,18, \quad n = 10$$

Поскольку установленное влияние стерических факторов на р-π-сопряжение («стерическое ингибирование мезомерии» [6]) определяется вкладом всего тиоалкильного фрагмента, то хорошие корреляция со структурными константами лишь алкильных групп не выполняются:

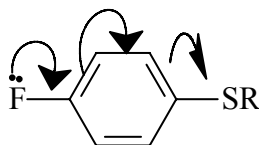
$$\Delta^{19}\text{F} = -4,10 + 1,78 E_S^0(\text{R}); \quad r = 0,891; \quad s = 0,65, \quad n = 12$$

Как легко понять при рассмотрении молекулярных моделей, наиболее существенного нарушения копланарности следует ожидать в соединении (7) ($\text{R}=\text{трет-Bu}$). В этом соединении вклад донорного р-π-сопряжения в экранирование ядра ^{19}F перестает быть заметным.

Последнее требует принятия альтернативы: либо р-π-сопряжение трет-BuSC₆H₄F-4 полностью нарушено, а d-π- взаимодействие практически отсутствует, либо р-π-сопряжение скомпенсировано акцепторным d-π-взаимодействием.

К сожалению, настоящий экспериментальный материал не позволяет с достаточной уверенностью выбрать одно из указанных решений.

В сульфидах 4-FC₆H₄SR с электроноакцепторными заместителями полярное сопряжение



действует в том же направлении, что и эффект d-π-взаимодействия и -J-эффект заместителя. Поэтому можно полагать, что введение электроноакцепторного заместителя должно усилить d-π-взаимодействие во фрагменте -C₆H₄S и, в то же время, понижать π-электронную плотность на атоме фтора.

Для оценки зависимости d-π-взаимодействия в сульфидах 4-FC₆H₄SR от величины -J- эффекта заместителя следует выбрать серию сульфидов с максимальным диапазоном значений σ^* заместителя R, по возможности не содержащую заместителя.

Как видно из представленных в табл.2 данных, при замене у атома серы заместителя $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ на Ac происходит монотонное возрастание величин $\delta^{19}\text{F}$. Поскольку это связано с уменьшением отрицательного заряда на атоме F, то можно предполагать, что электроноакцепторные свойства атома S при возрастании

тании электроакцепторности заместителя усиливаются.

На рис.1 показана зависимость между ХС сигналов ЯМР ^{19}F и σ^* -константами Тафта для заместителей R с-J эффектом в сульфидах 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ (16-25, 29). Корреляционное уравнение³ этой прямой имеет вид:

$$\Delta \delta^{19}\text{F} = -2,46 + 2,52\sigma^*; \quad r = 0,977, \quad s = 0,21, \quad n = 9$$

При этом точки, соответствующие сульфидам (16, 22) и (29), в молекулах которых можно предположить существование d- π -взаимодействия между вакантными 3d-орбиталями атома S и π электронами бензольного кольца, винильной группы или группировки $>\text{C}=\text{O}$, хорошо укладываются на общую прямую, отражающую линейную зависимость $\delta^{19}\text{F}$ молекул ряда 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ от σ^* -константы акцепторного заместителя. Это показывает, что никакие

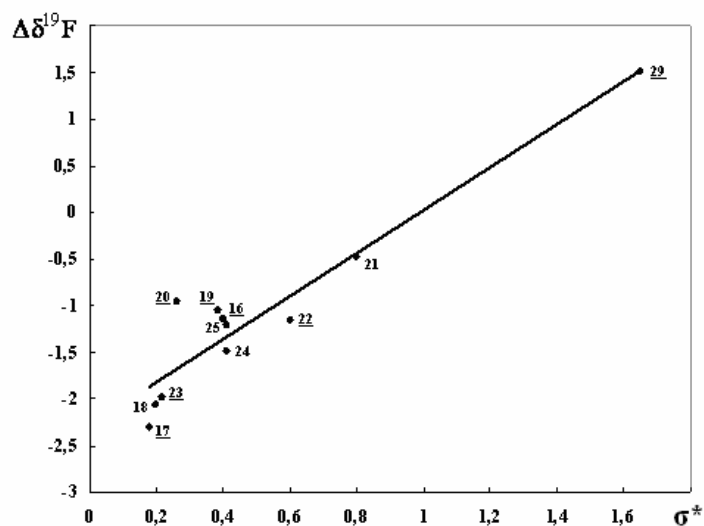


Рис. 1. Корреляция величин $\Delta\delta^{19}\text{F}$ с индукционными σ^* -константами электроакцепторных заместителей в ряду 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SR}$.

другие электронные эффекты, кроме индукционного, в рассматриваемой серии практически не передаются через атом серы. Этот вывод подтвержден расчетом двухпараметровой зависимости значения $\delta^{19}\text{F}$ от полевых (F) и резонансных (R) констант Свена-Лептона [7] заместителя R (табл. 2) (соединения 1-3, 16, 22-24, 29, 32):

$$\Delta \delta^{19}\text{F} = -1,99 + (9,59 \pm 3,84)F + (3,81 \pm 4,72)R; \quad R=9,939, \quad S=0,34, \quad n=9$$

Полученное уравнение демонстрирует чрезвычайно высокую неопределенность регрессионного коэффициента ρ_R , и тем не менее, возможное отсутствие заметного влияния резонансных эффектов заместителя R на экранирование ^{19}F в органил-4-фторфенилсульфидах.

Из полученных данных видно, что экранирование ядер ^{19}F , как и следо-

³ В вычислениях не использовали данные для сульфидов (19) и (20), которые при первичной обработке ($\Delta\delta^{19}\text{F} = -2,28 + 2,30\sigma^*$, $r = 0,947$, $s = 0,39$, $n = 11$) показали выпадающе большие отклонения от линии регрессии.

вало ожидать, уменьшается при возрастании электроноакцепторной способности заместителя R. В это же время, несмотря на большой -J- эффект рассматриваемых заместителей, ядра ^{19}F в сульфидах (16-25) экранированы существенно сильнее, чем во фторбензоле. Заметный электронодонорный характер группы RS (R-электроноакцепторный заместитель) в значительной мере обусловлены сопряжением между атомом S и бензольным кольцом в сульфидах.

Таким образом, влияние заместителя на изменение $\delta^{19}\text{F}$ не согласуется с объяснением его при помощи d- π -сопряжения в основном электронном состоянии сульфидов 4-FC₆H₄SR (R-электроноакцепторный радикал).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F зарегистрированы на спектрометре «Tesla Bs-487 C» для 10%-ных растворов соединений CCl₄. Химические сдвиги ^1H измерены относительно ТМС, а ^{19}F —относительно PhF.

Органил-4-фторфенилсульфиды синтезированы нами реакцией 4-фтортиофенола с соответствующим органилгалогенидами в спиртовом растворе щелочи при разных условиях. Разработан способ получения трет-алкил-4-фторфенилсульфидов некаталитическим алкилированием 4-фтортиофенола трет-алкилгалогенидами или каталитическим алкилированием трет-алкиловым спиртом [8, 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Паперная Л.К. Новые пути синтеза серо- и селеноорганических соединений на основе халькогенильных радикалов, генерируемых в жидкой и газовой фазах: Автореф. дис. докт. хим. наук. Иркутск: 2007, 38 с.
2. Панкратов А.Н., Шалабай А.В. Квантохимическая оценка протолитических свойств тиофенолов // Журн. структур. химии, 2004, т. 45, № 5, с. 800-806.
3. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. - Ростов: Рост.ун-т, 1966, 470 с.
4. Steven L. Cobb, Cormac D. Murphy. ^{19}F NMR applications in chemical biology // Journal of Fluorine Chemistry, 2009, v.130, Iss. 2, p.132-143.
5. Брауде Е.А., Уайт Е.С. Связь стереохимии органических соединений с их спектрами // В сб. Усп. стереохимии. М.: Госхимиздат, 1961, с. 331-389.
6. Вепстер Б.М. Влияние стерических факторов на мезомерию // В сб. Усп. стереохимии. М.: Госхимиздат, 1961, с. 547-610.
7. Hansch C.L.A., Unger S.H., Kim Ki Hwan, Nikaitani D., Lien E.J. "Aromatic" substituent constants for structure-activity correlation // J. Med. Chem., 1973, v.16, No. 1. p.1207-1216
8. Кулиев А.М., Шахгелдиев М.А., Алиев И.А. Синтез S-замещенных π -фтортиофенола // Ученые записки АГУ им.С.М.Кирова. Сер.хим.наук., 1975, №3-4, с.10-15.
9. Алиев И.А. Химия и физико-химия арентиолов, их производных и аналогов: Дис. д-ра хим. наук. Баку: 1990, 387 с.

**NMR ¹⁹F SPEKTROSKOPIYA ÜSULU İLƏ QOŞULMA EFFEKTLƏRİNİN
ÖYRƏNİLMƏSİ. ORQANİL-4-FLÜORFENİLSULFİDLƏRİN NMR ¹⁹F
SPEKTRLƏRİ**

İ.Ə.ƏLİYEV

XÜLASƏ

İlk dəfə sistemativ olaraq orqanil-4-flüorfenilsulfidlərin NMR ¹⁹F spektrləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 4-FC₆H₄SR sırasında alkil radikallarının şaxələnməsinin artması kükürd atomu ilə aromatik fraqment arasında fəzada p-π- qoşulmanın pozulmasına səbəb olur.

Kimyəvi sürüşmə ¹⁹F ilə əvəzləyicilərin quruluş sabitləri arasında miqdarı əlaqənin olduğu müəyyən edilmişdir. 4-FC₆H₄SR sırasında elektrodonor əvəzləyicilər üçün kimyəvi sürüşmə ¹⁹F-un dəyişməsinin xarakteri kükürd atomu ilə aromatik həlqə arasında p-π qoşulmanın fəza inqibirləşməsi ilə xarakterizə olunaraq, kimyəvi sürüşmə ¹⁹F-un $E_s^0(CH_2R)$ -dən asılılığı miqdarı olaraq qiymətləndirilir. Elektromənfi əvəzləyicilərin kimyəvi sürüşmə ¹⁹F-a təsiri tamamilə fərqli olub, kükürd atomundakı əvəzləyicilərin induktiv effekti ilə müəyyən olunur.

**THE STUDY OF THE CONJUGATION EFFECTS BY THE
NMR ¹⁹F SPECTROSCOPY METHOD. NMR ¹⁹F SPECTRA
OF THE ORGANIL-4-FLUOROFENILSULPHIDES**

I.A.ALIYEV

SUMMARY

The NMR ¹⁹F spectra of organil-4-fluorofenilsulphides were systematically studied for the first time. It was established that the increasing of branching of alkyl substitution in the range of 4-FC₆H₄SR led to the sterical violation of p-π conjugating of the sulphur atom with the aromatic fragment. The quantitative interrelation between the δ^{19F} and the structural constants of substituents was found. The character of changings of δ^{19F} in the range of 4-FC₆H₄SR testified the sterical inhibition of p-π conjugation of the sulphur atom with the aromatic ring, which is quantitatively estimated by the δ^{19F} from the sterical constants of $E_s^0(CH_2R)$. The influence of electro-negative substituents on δ^{19F} is principally different and might be determined by the induction effect of substituents at the sulphur atom.