

УДК 543.429.23:661.489

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-407-415

Поспелова Н.Б.¹, Галеев А.Р.², Васянин А.Н.,² Мокрушин И.Г.²

¹ФГУП «РНЦ "Прикладная химия"», Пермский филиал, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ЯМР-АНАЛИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФОНИЛФТОРИДОВ

Использование ЯМР фтора дает уникальную возможность контроля технологических процессов и анализа реакционноспособных фторпроизводных кислот. Рассмотрены ЯМР-спектры реакционных смесей и чистых фторангидридов карбоновых и сульфокислот, технологии производства которых разработаны в Пермском филиале ФГУП «РНЦ "Прикладная химия"». Обсуждается влияние строения фторированных соединений на химсдвиги ЯМР и применимость квантово-химических расчетов для их предсказания.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс фтора; ЯМР фтор-19; полифторированные соединения; сульфонилфториды; фторсульфоны; квантово-химические расчеты; ПРИРОДА

Pospelova N.B.¹, Galeev A.R.², Vasyanin A.N.², Mokrushin I.G.²

¹Federal State Unitary Enterprise "Russian Scientific Center" Applied Chemistry",

²Perm State University, Perm, Russia

NMR ANALYSIS OF SUBSTITUTED SULFONILFLUORIDES

The use of fluorine NMR provides a unique opportunity to control technological processes and to analyze reactive fluorine derivatives of acids. The NMR spectra of reaction mixtures and pure fluorohydrides of carboxylic and sulfonic acids were examined. The influence of the structure of fluorinated compounds on the chemical shifts of NMR and the applicability of quantum chemical calculations for their prediction are discussed.

Keywords: fluorine nuclear magnetic resonance; NMR fluoro-19; polyfluorinated compounds; sulfonyl fluorides; fluorosulfones; ПРИРОДА; quantum chemical calculations

В настоящее время электрохимические ионообменные фторполимерные мембраны используются практически повсеместно – от технологии получения каустической соды до литиевых батарей в мобильных телефонах. Полупродуктами в производстве таких мембран могут быть фторзамещенные сульфонилфториды, например фторсульфонилдифторацетилфторид $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$. Последний, благодаря двум функциональным группам, является важным сырьем для получения фторномеров, поверхностно активных веществ и других продуктов [1–3]. На рисунках приведены характеристические химические сдвиги ЯМР (отн. CFCl_3) (ХС), используемые нами для анализа. Сигналы «аналитических» групп позволяют предположить наличие соединения

в смеси и «собрать молекулу» по интегральным интенсивностям остальных частей. Методики экспериментов и расчетов описаны нами ранее [3–5]. Растворитель либо многообразные соединения в реакционных смесях вносят вклад в изменение положения линии ЯМР фтора в пределах 3–5 м.д., однако достаточный диапазон сдвигов позволяет корректно выбрать аналитическую линию и определить соотношение идентифицированных компонентов.

Ранее опубликованные спектральные данные замещенных сульфонилфторидов приведены в табл. 1. В продолжение работы [3] публикуем не описанные нами ранее данные из этой области.

Таблица 1

Литературные химические сдвигов фтора в группе R-O-SO₂-F [6, 7]

R	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{F}$	R	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{F}$
Cl-	+33.9	$\text{NF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$	+50.4
Br-	+41.3	$\text{CF}_3\text{O}-$	+37.9
FO-	+42.6	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})-$	+47.4
CF_3-	+46.8	FSO_2-	+48.8
$\text{CF}_2\text{Cl}-$	+48	$\text{FSO}_2\text{O}-$	+40.4
C_2F_5-	+49.6	$\text{FSO}_2\text{OCF}_2-$	+48.7
$(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3)\text{CF}-$	+51.2	$\text{FSO}_2\text{OSO}_2-$	+49.6
$(\text{CF}_3\text{CFBr})(\text{CF}_3)\text{CF}-$	+51.0	$\text{FSO}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$	+50.7

В лабораторных условиях сульфонилфториды получают обычно нагреванием сульфонилхлоридов с водным раствором фтористого калия и выделяют из реакционной смеси перегонкой или экстракцией.

В промышленности разработаны два основных способа – обработка олефинов свежепере-

гнаным или полимерным серным ангидридом и последующей изомеризацией сультона либо обработка хлорзамещенного субстрата фторсульфатирующей смесью (ФСС), которая представляет собой смесь продуктов фторирования хлорсульфоновой кислоты. В описываемые реакции фторсульфатирования вступают

ди(фторсульфурил)пероксид и ангидрид фторсульфоновой кислоты [8, 9].

Спектральные характеристики компонентов ФСС, таких как фторсульфат хлора, фторпиро-

сульфат хлора, ди(фторсульфурил)оксид, ди(фторсульфурил)пероксид, фторсульфоновая кислота, приведены на рис. 1 [3].

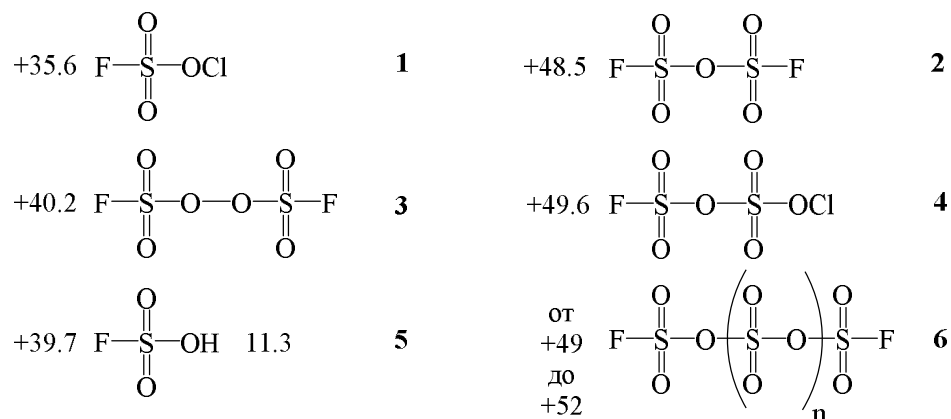


Рис. 1. Спектральные характеристики компонентов фторсульфатирующей смеси

Способ получения фторангидридов и самих α -фторсульфурилперфторкислот заключается в каталитической изомеризации тетрафторэтан- β -сультона, который, в свою очередь, получа-

ется взаимодействием тетрафторэтилена (ТФЭ) либо гексафторпропиленом (ГФП) с серным ангидридом (рис. 2).

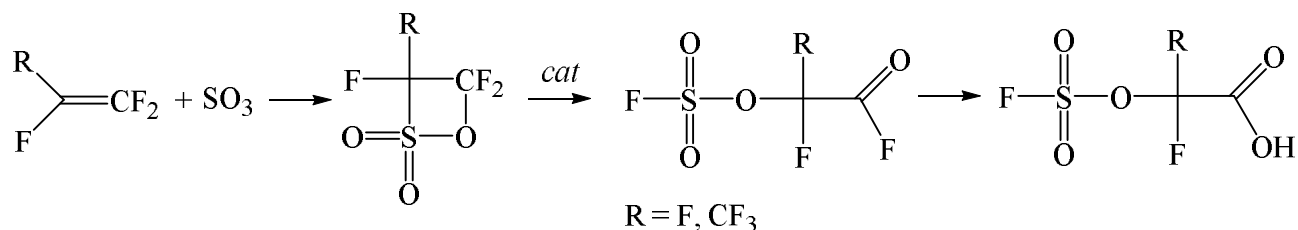


Рис. 2. Схема получения и превращения сультонов

В работе В. Г. Барабанова с коллегами [1, 2] проведена хроматографическая идентификация некоторых соединений, но данных ЯМР не приводится. Экспериментальные спектральные характеристики сультонов, продуктов их изо-

меризации и дальнейших превращений 7–15, установленные нами ЯМР-спектроскопией, приведены на рис. 3. Отмечается, что в условиях производства образовывались примерно равные количества продуктов 8 и 9.

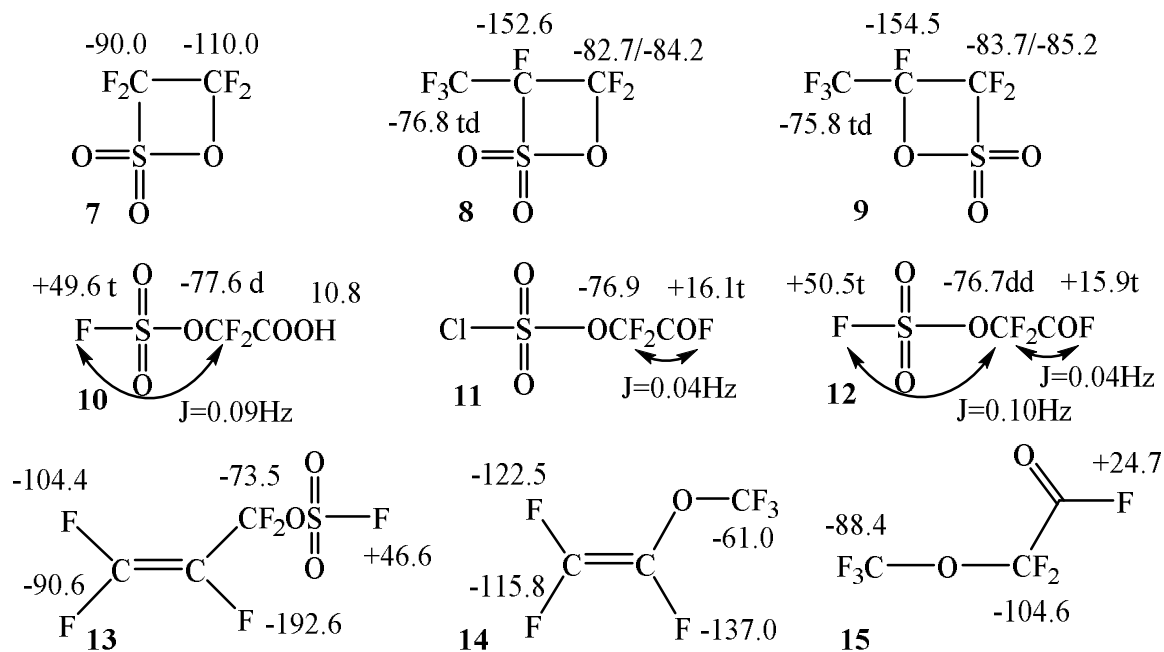


Рис. 3. Структуры побочных продуктов выделенных и идентифицированных при получении сультонов 7 и 8

Другим способом введения фторсульфурильного заместителя является взаимодействие хлорзамещенных перфторированных цепей с ФСС. Например, замещение хлора в хладонах (Хладоны 112, 318, 512) с помощью фторсульфатирующей смеси ведет к получе-

нию соответствующих дизамещенных производных. В частности, получаемый по данной схеме продукт 17 может быть использован для получения метилового эфира перфтор(винилокси)бутановой кислоты (рис. 4).

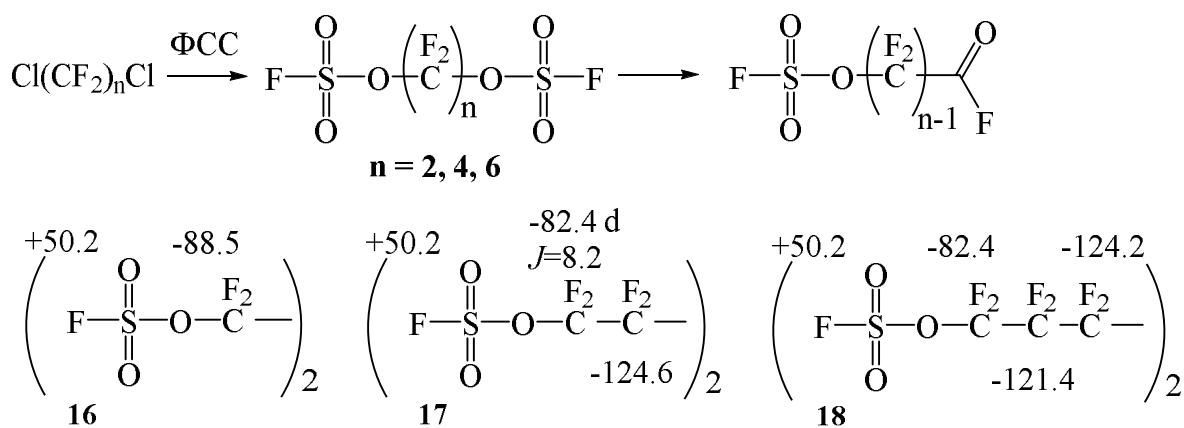


Рис. 4. Взаимодействие хлорзамещенных перфторированных соединений с ФСС

Структуры прочих сульфурлизамещенных соединений, обнаруженные нами при работе с

фторсульфатирующей смесью, приведены на рис. 5.

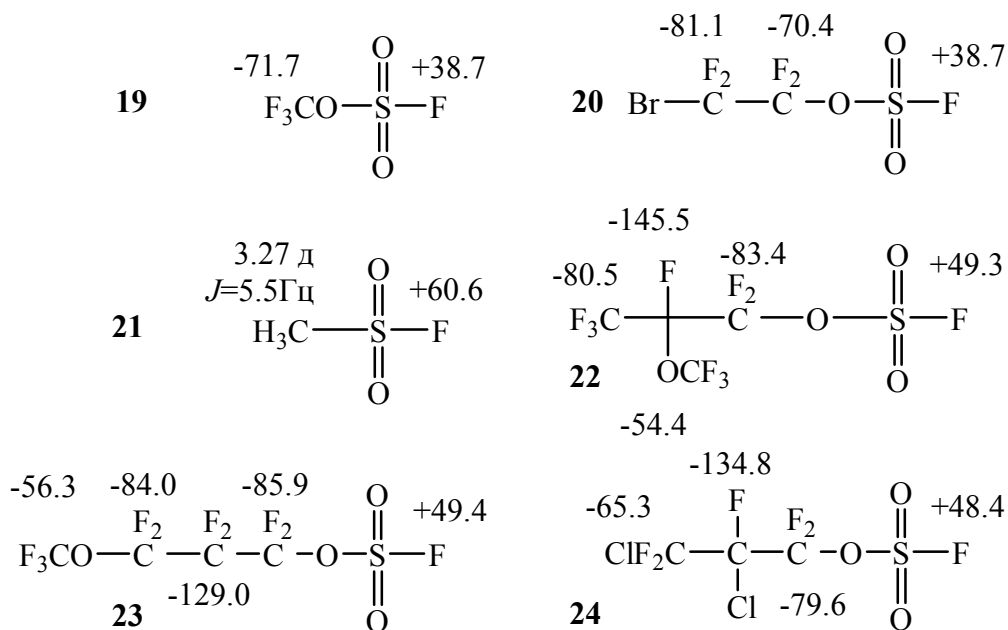


Рис. 5. Структуры различных сульфониловидов идентифицированных при синтезах с использованием фторсульфатирующей жидкости

Спектроскопия ЯМР – удобный способ исследования качественного и количественного состава фторированных компонентов реакции ввиду большого диапазона химических сдвигов фтора и легкости выполнения анализа. Однако экспериментаторы зачастую сталкиваются с трудностью отнесения спектральных линий ЯМР фтора. С этой целью можно приме-

нять квантово-химические расчеты химсдвигов сигнала. К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал по значениям параметров их ЯМР-спектров, но сведения о теоретических расчетах химических сдвигов ^{19}F остаются недостаточно полными (табл. 2).

Таблица 2

Экспериментальные химические сдвиги фтора в группе R-O-SO₂-F

№ соед.	R	$\text{R}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{F}$	№ соед.	R	$\text{R}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{F}$
1	Cl-	+35.6	2	FSO ₂ -	+48.5
19	CF ₃ -	+38.7	22	(CF ₃)(CF ₃ O)CFCF ₂ -	+49.3
17	BrCF ₂ CF ₂ -	+38.7	23	CF ₃ OCF ₂ CF ₂ CF ₂ -	+49.4
5	H-	+39.7	4	CISO ₂ -	+49.6
3	FSO ₂ -O-	+40.2	10	HOCCF ₂ -	+49.6
13	CF ₂ =CFCF ₂ -	+46.6	16-18	RFCF ₂ -	+50.2
24	CF ₂ ClCFClCF ₂ -	+48.4	12	FCOCF ₂ -	+50.5

Расчет констант ядерно-магнитного экранирования синтезированных молекул 1–5, 7–17, 19–24 производили методом калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) на уровне PBE/L22 с помощью квантово-химической программы Priroda [10, 11]. Priroda известна эффективной реализацией функционала обобщенного градиентного приближения PBE и высокой скоростью расчётов, точность которых сопоставима с использованием более ресурсоемких методов. Предварительную оптимизацию геометрий молекул производили в приближении PBE/L22. Для структур 17, 22–24 предварительно дополни-

тельно производили анализ конформеров. С этой целью программой Marvin [12] генерировали исходный набор конформеров (100), геометрию каждого конформера затем оптимизировали на уровне PBE/L1 (Priroda) и отбирали для дальнейших расчетов низший по энергии конформер. Константы экранирования структурно эквивалентных атомов получали арифметическим усреднением.

Для оценки точности результатов расчетов определены параметры линейной регрессии между экспериментальными и вычисленными значениями химсдвигов. Результаты представлены на рис. 6 и в табл. 3.

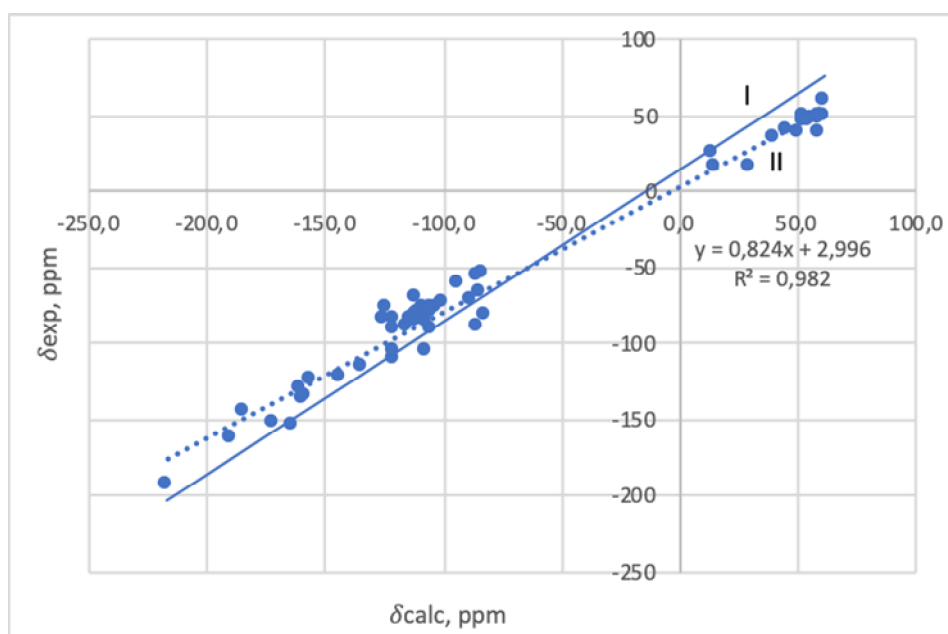


Рис. 6. Корреляция расчётных (GIAO в приближении PBE/L22) и экспериментальных данных по значениям ХС ^{19}F

Таблица 3

Характеристики исходных расчётных значений ХС и уточнённых по корреляционным уравнениям $\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{calc}} + 14.78$ (I) и $\delta_{\text{exp}} = 0.82 \delta_{\text{calc}} + 3.00$ (II); δ , ppm

Параметр	PBE/L22	I	II
Среднее абс. отклонение	20.00	15.79	7.54
Среднеквадратичное отклонение (RMSD)	17.86	17.86	9.64
Минимальное абс. отклонение	0.47	0.15	0.02
Максимальное абс. отклонение (MAD)	45.78	34.83	22.85

Результаты расчетов удовлетворительно коррелируют с экспериментальными данными.

Стадии получения фторомномеров содержат соединения, обладающие высокой коррозионной активностью, что исключает возможность использования традиционного хроматографического метода анализа. Эксперимент ЯМР – снятие обзорного спектра с интегрированием резонансных линий – позволяет установить структуру практически всех получающихся соединений как основных, так и побочных реакций, квантово-химические расчеты позволяют установить положение сигналов различных групп на спектрах и точно их соотносить с продуктами. Контроль за качественным и количественным составом продуктов осуществляется по методикам на основе метода ЯМР ^{19}F . Количественный ЯМР-анализ обсуждался нами ранее и в полной мере применим для сульфонилфторидов и сультонов в смеси с исходными соединениями и примесями, образующимися как при электрохимическом фторировании либо электролизе, так и в обычном химическом синтезе. Мольное содержание рассчитывается по отношению $\omega = \mathbf{n}(\mathbf{I}_a/\mathbf{n}) / (\Sigma(\mathbf{I}) = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \dots + \mathbf{I}_n)$, где \mathbf{I}_a – интегральная интенсивность аналитической линии, \mathbf{n}_a – количество атомов фтора ее давших, \mathbf{n} – количество атомов фтора в молекуле, $\Sigma(\mathbf{I}_n)$ – суммарная интегральная интенсивность всех линий на спектре ^{19}F . В процессе работы были выделены и идентифицированы различные примеси. Смеси проанализированы без разведения (с внешним стандартом) на спектрометре Bruker WP80SY 80 MHz. Эталон в спектрах ^{19}F (м.д., отн. CFCl_3): капилляр с 1 %-ным гексафторбензол DMSO-D_6 -162.90 м.д.; в ПМР-

спектрах принят сигнал растворителя (δ , м.д., отн. TMS): 2.50 - DMSO-D_6 .

Библиографический список

1. Барабанов В.Г., Биспен Т.А., Васильев А.С., и др. Усовершенствование метода получения фторсульфонилдифторацетилфторида // Фторные заметки. Март–апрель 2011, вып. № 2(75). С. 7–8.
2. Барабанов В.Г., Кауфман В.З., Трофимова А.А., Зубрицкая Н.Г. Аналитическое обеспечение технологии получения ряда фторированных соединений, необходимых для синтеза перфторированных полимеров // Фторные заметки. Вып. № 2(75), март–апрель 2011. С. 3–4.
3. Поспелова Н. Б., Мокрушин И. Г., Галеев А. Р., Тиунов А. В. ЯМР анализ в технологии получения эфира перфтор(винилокси)бутановой кислоты // Фторные заметки. Вып. № 3(124), май–июнь 2019. С. 7–8.
4. Поспелова Н. Б., Мокрушин И. Г. Особенности ЯМР-анализа перфторированных соединений // Вестник Пермского Университета. Серия Химия. 2016. Вып. 3(23). С. 85–91.
5. Поспелова Н. Б., Мокрушин И. Г. Способ идентификации димеров и тримеров гексафторпропилена методом ЯМР ^{19}F // Фторные заметки. 2017. Вып. 115. С. 5–6.
6. Mooney E. F. Annual review of NMR spectroscopy. Academic Press, 1968. Т. 1.
7. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. Elsevier, 1966. Т. 2.
8. Фокин А.В., Рапкин А.И., Кротович И.Н., и др. Способ получения фторсульфоновой кислоты // Патент SU1787932A1. Оpubл. 15.01.1993.
9. Александрова Т.С., Калашикова Н.А., Новикова М.Д., Шабалин Д.А., и др. Способ получения тетрафторэтан- β -сультона // Патент RU 2 258 701 C1. Оpubл. 20.08.2005.
10. Laikov D. N., Ustyuyuk Yu. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russian Chemical Bulletin, 54 (2005). С. 820–826.
11. Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure

calculations of molecules // *Chemical Physics Letters*, 416 (2005). С. 116–120.

12. Cxcalc, Version 19.21.0, Part of the Discovery Toolkit; ChemAxon: Budapest, Hungary, 2019.
13. *Richards S.A., Hollerton J.C. Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2011.
14. *Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии*. Химия. Л.: Ленингр. отд., 1983.
15. *Backvall J.-E., Baldwin J.E., Williams R.M. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Elsevier, 2009.

References

1. Barabanov V. G., Bispen T. A., Vasiliev A. S., Il'in A. N., Zubritskaya N. G., Kornilov V. V., Krivoshein A. E., Moldovan D. D., Fenichel I. M. (2011), "Improvement of the method of obtaining forsaleforlease", *Fluorine Notes*. Vol 2 (75), pp. 3-4.
2. Barabanov V. G., Kaufman V. Z., Trofimova A. A., Zubritskaya N. G. (2011), Analytical support of technology for obtaining a number of fluorinated compounds necessary for the synthesis of perfluorinated polymers, *Fluorine Notes*, vol 2(75), pp. 3-4
3. Pospelova N.B., Mokrushin I.G., Galeev A.R., Tiunov A.V. (2019), "NMR Analysis in the technology of perfluoro(vinyloxy)butanoic acid ester production", *Fluorine Notes*, vol 3(124), pp. 7-8
4. Pospelova, N. B. and Mokrushin, I. G. (2016), "Osobennosti YAMR-analiza perftorirovannykh soedinenij [Experience of NMR analysis of perfluorinated compounds]", *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry*. Vol. 3(23), pp. 85-91. (In Russ.).
5. Pospelova N. B. and Mokrushin I. G. (2017), "Sposob identifikacii dimerov i trimerov geksaftorpropilena metodom YAMR 19F [Identification method of hexafluoropropylene dimers and trimers by 19F NMR]", *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry*. Vol. 6(115), pp. 5-6. (In Russ.).
6. Mooney E. F. Annual review of NMR spectroscopy. – Academic Press, 1968. – T. 1.
7. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. – Elsevier, 1966. – T. 2.
8. Fokin A.V., Rapkin I. A., Kretovich, I. N., Zhirnov O. M., Zabolotskikh V. F. Firsov, A. N., Kochanov A. S., Tiunov, A.V. (1993), Method of obtaining persulfonic acid, RU, Patent SU1787932A1
9. Aleksandrova T. S., Kalashnikova N. A. Novikova M. D., Shabalin D. A., Sesamin V. A., Virginin E. S., Zakharov V. Yu., Vandyshev S. A. (2005), Method of producing tetraborate- β -sultone, RU, Patent RU 2 258 701 C1S.
10. Laikov D. N., Ustynyuk Yu. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing, *Russian Chemical Bulletin*, 54 (2005), pp. 820-826
11. Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules, *Chemical Physics Letters*, 416 (2005), pp. 116-120
12. Cxcalc, Version 19.21.0, Part of the Discovery Toolkit; ChemAxon: Budapest, Hungary, 2019
13. Richards A., Hollerton J. C. Essential Practical NMR for Organic Chemistry, *John Wiley & Sons*, 2011.
14. Ionin B. I., Ershov B. A., Kolcov A. I. YAMR-spektroskopiya v organicheskoy himii, *Himiya. Leningr. otd.*, 1983.
15. Backvall J.-E., Baldwin J.E., Williams R.M. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, *Elsevier*, 2009.

Об авторах

Поспелова Нина Борисовна,
старший научный сотрудник, ФГУП «РНЦ "Прикладная химия"», Пермский филиал
614034, Пермский край, г. Пермь, ул. Воронежская, 41.

Галеев Андрей Русланович,
инженер кафедры органической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Васянин Александр Николаевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Мокрушин Иван Геннадьевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химической технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Pospelova Nina B.,
Senior Researcher, Federal State Unitary Enterprise «Russian Scientific Center» Applied Chemistry, Perm Branch,
614034, Perm Region, Perm, Russia, Voronezhskaya Str., 41.

Galeev Andrey Ruslanovich,
Engineer, Department of organic chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva, Perm, Russia.

Vasyanin Alexandr Nikolaevich,
Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise,
Perm State University. 15, Bukireva, Perm, Russia.

Mokrushin Ivan Gennadyevich,
Ph.D., Associate Professor of Department of inorganic chemistry chemical technology and technosphere safety,
Perm State University. 15, Bukireva, Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Поспелова Н.Б., Галеев А.Р., Васянин А.Н., Мокрушин И.Г. ЯМР-анализ замещенных сульфнилфторидов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 407–415. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-407-415.

Pospelova N.B., Galeev A.R., Vasyanin A.N., Mokrushin I.G. *1a*MR-analiz zameshchennykh sulfonilftoridov [NMR analysis of substituted sulfonilfluorides] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 407–415 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-407-415.