

УДК 543.429.23: 543.051: 54.[061+062]

ЯМР ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВ

Поспелова Н. Б.¹, Мокрушин И. Г.²

¹ФГУП "РНЦ "Прикладная химия", Пермский филиал,

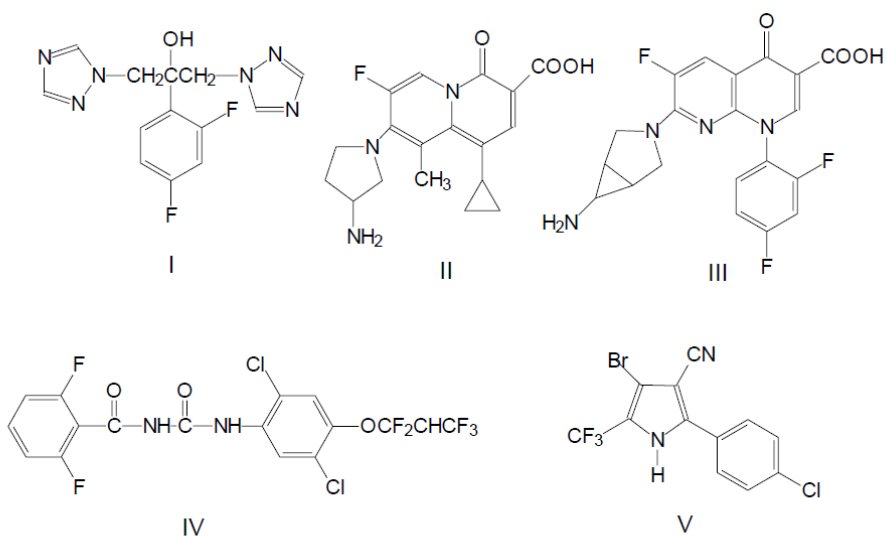
²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация: Спектроскопия ЯМР фторпроизводных пиридина – удобный метод идентификации и анализа. В статье собрана как уже известная, так и впервые полученная информация о химических сдвигах и константах сигналов ядер водорода, углерода-13, азота-15, фтора-19, сделаны выводы о зависимости положения сигнала от условий эксперимента и структуры замещенных пиридинов.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, ЯМР фтор-19, перфторированные соединения, фторпиридины.

Введение

С начала 1960-х гг. с возрастающей интенсивностью ведется разработка методов синтеза фторсодержащих препаратов, обладающих фармакологическими и медико-биологическими свойствами. На современном уровне потенциально возможно получение любого, даже полностью фторированного алкалоида. Примеры фторсодержащих препаратов с потрясающей активностью включают соединение **I** (дифлюкан, флюконазол), применяемое для лечения микозов и кандидоза, соединения **II** и **III**, обладающие антибактериальными свойствами, даже если сформировалась устойчивость к другим лекарственным средствам, соединения **IV** и **V**, инсектициды, ингибиторы синтеза хинина, применяемые в сельском хозяйстве.



Пиридин и его производные являются основой большого числа алкалоидов. Модификация природных систем и введение атомов фтора в их состав может привести к повышению биологической активности таких соединений, серьезному уменьшению вовлечения в метаболизм, повышению специфичности и связываемости сайтами рецепторов.

Нами описаны спектральные характеристики ЯМР ряда фторсодержащих пиридинов синтезированных на базе ФГУП РНЦ «Прикладная Химия» и ООО «Пермская химическая компания». Были получены протонные, фторные, углеродные и азотные спектры ядерного магнитного резонанса. В публикацию также включены некоторые литературные данные для замещенных пиридинов.

Факторы, влияющие на химические сдвиги

Основные факторы, определяющие положение сигнала в спектре: локальные диамагнитное и парамагнитное экранирования, обусловленные движением собственных орбитальных электронов атома, межъядерное квадрупольное (как системы диполей) и спин-спиновое взаимодействие (между спиновыми магнитными моментами), влияние соседних атомов и электрических полей от заряженных или полярных групп (например, при образовании водородных связей или сольватации).

Молекула пиридина поляризована и отрицательный центр поляризации сосредоточен на атоме азота. Наибольшее влияние на химический сдвиг протонов оказывают атомы, имеющие большую электронную плотность вблизи ядра (диамагнитная составляющая) и низкие энергии возбуждения внешних орбиталей (парамагнитная составляющая). Парамагнетизм Ван Флека – деформация приложенным магнитным полем электронной оболочки с появлением дополнительного магнитного момента.

Величина диамагнитного экранирования существенно зависит от электронной плотности вблизи ядра: чем больше плотность, тем больше экранирование и тем меньше химический сдвиг. Опираясь на данные по электроотрицательности заместителей, возможно предсказание области

нахождения соответствующего сигнала в спектре. Описан ряд примеров хорошей корреляции между химическим сдвигом протона и электроотрицательностью заместителя в метане. Отмечено, что магнитная анизотропия связи C-Hal дополнительно уменьшает экранирование протонов, по сравнению с аналогичными по электроотрицательности негалогенами (например, халькогенами). [1], [2].

Влияние растворителя на химический сдвиг и вид спектра

«Истинное» значение химического сдвига может быть получено записью бесконечно разбавленного раствора. На практике, чтобы снять обменные взаимодействия используется 5-10% (вес.) концентрация образца.

Актуальным является вопрос выбора растворителя для получения ЯМР спектров фторорганических соединений. Ряд исследователей, например Никульшин П. В., приводит химические сдвиги замещенных пиридинов растворенных в CCl_4 с добавкой ДАЦ (Дейтерированный ацетон), либо CDCl_3 . С целью изучения влияния растворителя на химический сдвиг сигналов были записаны спектры монофтор-, дифтор- и тетрафторпиридина в чистом виде с капилляром и в виде растворов в хлороформе и ацетоне. Калибровать спектр чистого жидкого образца можно по эталону в дейтерированном растворителе, помещенному в стеклянный капилляр. Данный экономичный метод упрощает получение спектра и не загрязняет образец.

Согласно литературным данным, прямые константы $^1J(\text{C}, \text{F})$ лежат в диапазоне $-150 \div -300$ Гц и на них во многих случаях оказывает воздействие используемый растворитель. [3]. Геминальные константы $^2J(\text{C}, \text{F})$ всегда положительны. Обычно их значения лежат в диапазоне $10 \div 30$ Гц. Далее приведены абсолютные значения констант.

Обнаружено, что растворение образца в *хлороформе* сдвигает сигналы (относительно чистого образца, записанного с внешним капилляром с DMCO-d_6 /бензотрифторидом) в более слабое поле: протонный – на 5-9% (0,4-0,7 м.д.), фторный – на 1,5-6,5% (1-6 м.д.), углеродный – на 1-2% (1-3 м.д.).

Растворение того же образца в ацетоне, в большинстве случаев, двухкратно увеличивает разницу в химический сдвиге (отн. $\Delta\text{CDCl}_3\text{-pure}$) – ^{13}C на 1,8-3% (2-4 м.д.) и ^1H на 3-12% (0,3-1 м.д.), в слабое поле, однако в гораздо меньшей степени влияет на положения линий ^{19}F $\Delta = 0,1\text{-}4,5\%$ (1-4 м.д.).

Константы спин-спинового взаимодействия $J(\text{C}, \text{F})$ и $J(\text{F}, \text{F})$ незначительно зависят от условий съемки спектра. Растворитель и концентрация образца не влияет на форму линий всех исследованных ядер. Разброс значений, обусловленный в большей степени случайными факторами, составляет 1-5% (до 4 Гц). Наличие растворителя также не влияет на обратный «эффект крыши» (“inverse roof effect”), т.е. изменение относительной интенсивности линий в мультиплете из-за взаимного влияния энергетических состояний взаимодействующих ядер – результат диполь-дипольного взаимодействия, в ряде случаев проявляющийся на спектрах ^{13}C замещенных пиридинов.

Результаты

В таблицах приводятся данные для растворов пиридинов в хлороформе-d, литературные данные приводятся «как есть», со ссылкой на источник. Отсутствие значения химического сдвига в соответствующей ячейке говорит о том, что спектр записан не был по разным причинам. Значения химический сдвигов δ ЯМР азота ^{15}N водородсодержащих пиридинов получены из 2D ^1H - ^{15}N HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) экспериментов.

КССВ J_{FF} замещенных пиридинов уменьшаются по мере увеличения расстояния между ними. По мере фторирования пиридина и удалению по цепи от атома азота константы J_{CF} растут, так $J_{C2F} = 236$ Гц, а $J_{C4F} = 265$ Гц.

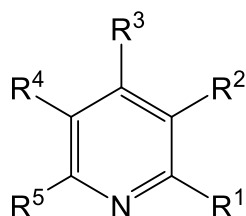
Таблица 1. Найденные диапазоны констант спин-спинового взаимодействия, J, Гц:

$\text{F}^2\text{-F}^3$, $\text{F}^5\text{-F}^6$	$\text{F}^2\text{-F}^4$, $\text{F}^4\text{-F}^6$	$\text{F}^2\text{-F}^5$, $\text{F}^3\text{-F}^6$	$\text{F}^2\text{-F}^6$	$\text{F}^3\text{-F}^4$, $\text{F}^4\text{-F}^5$	$\underline{\text{C}}\text{-F}$	$\underline{\text{C}}\text{-CF}$	$\underline{\text{C}}\text{-C-CF}$	$\underline{\text{C}}^6\text{-C}^2\text{F}$	$\underline{\text{C}}^5\text{-C}^2\text{F}$
20-32	18-20	20-24	12-13	17-18	230-270	20-40	6-9	13-15	3-5

1. Перфторпиридин и тетрафторпиридины

Химический сдвиг фтора в α , β и γ положениях значительно различается. Фтор в α -положении наиболее дезэкранирован, а в β -положении наиболее экранирован.

Величина электроотрицательности пара-заместителя тетрафторпиридина влияет на химический сдвиг фторов в орто-положении. Сигнал $\text{F}^{2,6}$ дезэкранируется и смещается в более слабое поле по мере роста электроотрицательности в ряду $\text{H} < \text{CH}_2\text{COOH} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{CN} < \text{F}$. В то время как на сигнал $\text{F}^{3,5}$ влияет в большей степени межъядерное квадрупольное и спин-спиновое взаимодействие с пара-заместителем, например в 4-бром и 4-цианотетрафторпиридине.



Брутто-формула	$\alpha\text{-F}$	$\beta\text{-F}$	$\gamma\text{-R}$	Р-ль	Прим.
$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^*$	-87.8	-161.2	-133.5	ДАЦ	-
$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$	-87.4	-161.6	-133.6	CDCl_3	-
$\text{C}_5\text{F}_4\text{NH}$	-94.0	-142.1	7.17	CDCl_3	^{15}N : -126
$\text{C}_5\text{F}_4\text{NBr}$	-88.5	-135.3	Br	CCl_4	[4]
$\text{C}_5\text{F}_4\text{NCl}^*$	-89.5	-142.1	Cl	ДАЦ	-
$\text{C}_6\text{F}_4\text{N}_2^*$	-87.7	-134.3	CN	ДАЦ	-
$\text{C}_7\text{F}_4\text{NH}_3^*$	-92.5	-143.6	CH_2COOH	ДАЦ	-

* Спектр записан Поспеловой Н. Б. на приборе Bruker WP80SY
 Fluorine Notes 2017, Vol. 2(111), <http://notes.fluorine1.ru>

Брутто-формула	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Р-ль	Прим.
C₅F₄NH	-90.3	-164.5	-150.7	-155.8	7,17	ДАЦ	[6]
C₅F₄NCl	-85.6	-163.6	-113.9	Cl	-72.2	CDCl ₃	¹⁵ N: -136

2. Трифторпиридины

Брутто-формула	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Р-ль	Прим.
C₅F₃NCl₂	-87.5	-141.6	Cl	Cl	-71.3	CCl ₄	[4]
C₅F₃NH₂	-90.8	-135.4	7.37	-128.6	7.82	CDCl ₃	¹⁵ N: -95
C₅F₃NH₂	-88.6	-147.6	7.69	6.80	-74.7	CDCl ₃	¹⁵ N: -95
C₅F₃NH₂	-83	-165	-123	H	H	-	[5]
C₅F₃NH₂	-91	-136	7.6	-129	7.92	-	[5]
C₅F₃NH₂	-86	-147	7.63	6.75	-73	-	[5]
C₅F₃NH₂	-65	6.54	-95	6.54	-65	-	[5]
C₅F₃NH₂	H	-146	-148	-146	H	-	[5]
C₅F₃NHCl	-89.4	-143.01	Cl	7.79	-76.4	CDCl ₃	¹⁵ N: -75
C₅F₃NHClS	-90.1	-139.6	SH	Cl	-73.9	CCl ₄	[4]
C₆F₃NH₂O₂*	COOH	-140.97	7.75	-140.3	-94.64	ДАЦ	COOH: 10.40
C₅F₃NHCl	-85.1	-149	Cl	H	-72.1	pure	[6]
C₅F₃N₂H₂Cl*	NH₂	-159.6	Cl	-144.07	-91.75	ДАЦ	NH₂: 5.96
C₅F₃N₂H₃	-95	-173.7	NH₂	H	-76.4	ДАЦ	[6]
C₅F₃N₂H₃	NH₂	-124	-172.6	H	-70.9	ДАЦ	[6]

3. Дифторпиридины

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Р-ль	Прим.
C₅F₂NCl₃	-68.94	Cl	Cl	Cl	-68.94	pure	-
C₅F₂NH₃	8.37	-124	7.2	-124	8.37	-	[5]
C₅F₂NH₃	-87	-140	7.75	7.16	7.91	-	[5]
C₅F₂NH₃	-63	6.64	-99	6.95	8.2	-	[5]
C₅F₂NH₃	-73	6.86	7.48	-134	7.98	-	[5]
C₅F₂NH₃	-70	6.73	7.8	6.73	-70	-	[5]
C₅F₂NH₃	H	-153	-130	H	H	-	[5]
C₅F₂NH₃	-69.5	6.68	7.79	6.68	-69.5	CDCl ₃	¹⁵ N: -133
C₅F₂NHCl₂	-73.04	Cl	7.95	Cl	-73.04	CDCl ₃	¹⁵ N: -131
C₅F₂N₂H₃Cl	NH₂	-150.7	Cl	H	-74.6	ДАЦ	[6]

$C_5F_2N_2H_4$	-68.7	H	NH ₂	H	-68.7	ДАЦ	[7]
----------------	-------	---	-----------------	---	-------	-----	-----

4. Монофторпиридины

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Р-ль	Прим.
$C_5FN_2H_3Cl_2^*$	NH ₂	Cl	7.66	Cl	-75.87	ДАЦ	NH ₂ : 5.33
C_5FNH_4	-68	6.9	7.8	7.2	8.2	-	[5]
C_5FNH_4	-68.35	6.79	7.66	7.05	8.09	CDCl ₃	¹⁵ N: -103
C_5FNH_5	H	-126	H	H	H	-	[5]
C_5FNH_6	H	H	-103	H	H	-	[5]
C_5FNH_7+HCl	-79	H	H	H	H	-	[5]
C_5FNH_8+HCl	H	-114	H	H	H	-	[5]
$C_6FNH_5OCl^*$	7.44	Cl	7.44	-136.23	OCH ₃	ДАЦ	OCH ₃ : 3.96

* Спектр записан Пospelовой Н. Б. на приборе Bruker WP80SY

Экспериментальная часть.

Авторы благодарят к. х. н. Подсевалова П. В. за любезно предоставленные образцы.

Спектры ЯМР замещенных пиридинов зарегистрированы на приборах Bruker WP80SY 80 MHz и Avance III HD 400 MHz. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (ppm). За эталон в ПМР спектрах принят сигнал растворителя (δ, м.д., отн. TMS): 2.05 - acetone-D₆; 2.50 - DMSO-D₆, 7.26 - CDCl₃; в спектрах ¹³C (м.д., отн. TMS): 29.84 - acetone-D₆; 39.52 - DMSO-D₆, 77.16 - CDCl₃; в спектрах ¹⁹F сигнал бензотрифторида -63.70 м.д., отн. CFCl₃; в спектрах ¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBBC) сигнал нитрометана 0.0 м.д.;

Пиридин. ¹H (pure liquid) δ 8.23 – 8.08 (m, 2H, C₂,4H), 7.04 (tt, J = 7.7, 1.9 Hz, 1H, C₄H), 6.72 – 6.58 (m, 2H, C^{3,5}H). ¹³C (pure liquid) δ 148.89, 134.72, 122.72. ¹H (CDCl₃) δ 7.98 (dt, J = 3.7, 1.7 Hz, 2H, C^{2,4}H), 6.95 (tt, J = 7.6, 1.8 Hz, 1H, C⁴H), 6.57 (ddd, J = 7.7, 4.3, 1.6 Hz, 2H, C^{3,5}H). ¹³C (CDCl₃) δ 148.62, 134.63, 122.52. ¹⁵N (CDCl₃) δ -63 (s).

Пентафторпиридин. ¹⁹F (pure liquid) δ -93.19 (dm, J = 14.3 Hz), -139.42 (tt, J = 16.6, 14.0 Hz), -167.40 (m). ¹³C (pure liquid) δ 148.02 (dtt, J = 267.7, 12.3, 6.2 Hz), 142.31 (ddddd, J = 244.1, 16.4, 13.4, 5.6, 2.8 Hz), 131.97 (dm, J = 209.7 Hz). ¹³C (CDCl₃) δ 149.68 (dtt, J = 268.1, 12.2, 6.1 Hz), 144.13 (dm, J = 244.9 Hz), 133.71 (dm, J = 291.2 Hz). ¹⁹F (CDCl₃) δ -87.37 (d, J = 12.8 Hz), -133.56 (tt, J = 17.6, 13.8 Hz), -161.62 (m). ¹³C (Ac-d₆) δ 150.97 (dtt, J = 266.0, 12.4, 6.3 Hz), 145.20 (d, J = 242.2 Hz), 135.09 (d, J = 259.8 Hz). ¹⁹F (Ac-d₆) δ -89.28 (dm, J = 12.1 Hz), -135.08 (tt, J = 17.4, 13.9 Hz), -162.9 (m).

2,3,5,6-тетрафторпиридин. ¹H (pure liquid) δ 7.23 – 7.11 (7.17) (m, 1H). ¹⁹F (pure liquid) δ -93.69 (dt, J = 28.3, 12.8 Hz), -141.84 – -142.10 (-142.27) (m). ¹³C (pure liquid) δ 142.00 (ddddd, J = 16.3, 15.1, 12.3, 2.3 Hz), 142.1-139.0 (140.54) (dm, J = 265.1 Hz), 117.56 (tt, J = 21.1, 3.1 Hz). ¹H (CDCl₃) δ 7.63 – 7.55 (7.59) (m, 1H). ¹⁹F (CDCl₃) δ -91.96 (dt, J = 27.5, 13.3 Hz), -140.65 – -140.87 (-140.06) (m). ¹³C (CDCl₃) δ 143.24 (ddddd, J = 17.0, 15.6, 12.1, 2.2 Hz), 142.9-139.8 (141.35) (dm, J = 264 Hz), 121.26 (tt, J = 21.2, 3.0 Hz). ¹⁵N (CDCl₃) δ -126 (s). ¹H (Ac-d₆) δ 8.18 (tt, J = 8.1, 7.1 Hz, 1H). ¹⁹F (Ac-d₆) δ -94.00 (td, J = 28.8, 13.6 Hz), -141.91 – -142.11 (-142.31) (m). ¹³C (Ac-d₆) δ 144.56 (ddddd, J = 16.8, 15.5, 12.0, 2.2 Hz), 144.7-141.6 (143.17) (dm, J = 263.3 Hz), 121.09 (tt, J = 21.3, 3.0 Hz).

2-фторпиридин. ¹H (pure liquid) δ 7.66-7.57 (7.62) (dm, J = 4.9 Hz, 1H), 7.19 (tdd, J = 8.3, 7.2, 2.1 Hz, 1H), 6.57 (ddddd, J = 7.3, 4.9, 2.5, 0.9 Hz, 1H), 6.35 (ddt, J = 8.3, 2.7, 0.8 Hz, 1H). ¹³C (pure liquid) δ 162.56 (d, J = 236.6 Hz), 146.46 (d, J = 14.8 Hz), 140.05 (d, J = 7.8 Hz), 120.22 (d, J = 4.1 Hz), 108.22 (d, J = 37.5 Hz). ¹⁹F (pure liquid) δ -71.32 (s). ¹H (CDCl₃) δ 8.12-8.06 (8.09) (dm, J = 4.9 Hz, 1H), 7.66 (tdd, J = 8.2, 7.2, 2.1 Hz, 1H), 7.05 (ddddd, J = 7.3, 4.9, 2.4,

0.9 Hz, 1H), 6.79 (ddt, $J = 8.3, 2.7, 0.7$ Hz, 1H). ^{13}C (CDCl_3) δ 163.57 (d, $J = 238.4$ Hz), 147.61 (d, $J = 14.5$ Hz), 140.96 (d, $J = 7.8$ Hz), 121.10 (d, $J = 4.2$ Hz), 109.46 (d, $J = 37.0$ Hz). ^{19}F (CDCl_3) δ -68.35 (s). ^{15}N (CDCl_3) δ -103 (s). ^1H (Ac-d6) δ 8.57-8.21 (8.24) (dm, $J = 4.7$ Hz, 1H), 7.94 (tdd, $J = 8.3, 7.2, 2.1$ Hz, 1H), 7.30 (dddd, $J = 7.4, 4.9, 2.6, 0.8$ Hz, 1H), 7.05 (ddt, $J = 8.3, 2.7, 0.8$ Hz, 1H). ^{13}C (Ac-d6) δ 164.63 (d, $J = 235.9$ Hz), 148.69 (d, $J = 15.0$ Hz), 142.42 (d, $J = 7.8$ Hz), 122.45 (d, $J = 4.2$ Hz), 110.30 (d, $J = 37.6$ Hz). ^{19}F (Ac-d6) δ -69.56 (s).

2,3,5-трифторпиридин. ^1H (pure liquid) δ 7.26 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.99 (dtd, $J = 9.0, 7.3, 2.6$ Hz, 1H). ^{13}C (pure liquid) δ 155.70 (ddd, $J = 255.7, 4.0, 2.7$ Hz), 146.79 (ddd, $J = 234.2, 14.3, 2.0$ Hz), 143.61 (ddd, $J = 265.5, 32.2, 7.6$ Hz), 126.98 (ddd, $J = 27.0, 14.2, 5.8$ Hz), 113.84 (ddd, $J = 24.8, 18.3, 3.6$ Hz). ^{19}F (pure liquid) δ -91.14 (t, $J = 27.1$ Hz), -128.48 (dd, $J = 29.2, 3.2$ Hz), -135.60 (dd, $J = 25.7, 3.3$ Hz). ^1H (CDCl_3) δ 7.77 (t, $J = 2.5$ Hz, C⁶H), 7.37 (dtd, $J = 8.7, 7.2, 2.6$ Hz, C⁴H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 156.85 (ddd, $J = 256.4, 4.0, 2.7$ Hz), 148.16 (ddd, $J = 235.1, 14.2, 1.7$ Hz), 144.93 (ddd, $J = 266.1, 32.0, 7.4$ Hz), 128.56 (ddd, $J = 26.9, 13.9, 5.8$ Hz), 115.38 (ddd, $J = 24.5, 18.1, 3.6$ Hz). ^{19}F (CDCl_3) δ -90.81 (t, $J = 26.9$ Hz), -128.55 (dd, $J = 29.1, 3.2$ Hz), -135.39 (dd, $J = 25.6, 3.2$ Hz). ^{15}N (CDCl_3) δ -95 (s).

2,3,6-трифторпиридин. ^1H (CDCl_3) δ 7.69 (dddd, $J = 9.1, 8.6, 8.1, 6.0$ Hz, 1H), 6.80 (ddd, $J = 8.6, 3.3, 2.2$ Hz, 1H). ^{13}C (CDCl_3) δ 155.61 (dd, $J = 244.1, 11.3$ Hz), 151.12 – 147.06 (m), 142.99 (ddd, $J = 253.7, 25.1, 6.4$ Hz), 131.33 (ddd, $J = 18.4, 8.5, 2.9$ Hz), 106.89 (ddd, $J = 38.5, 6.2, 2.9$ Hz). ^{19}F (CDCl_3) δ -74.66 (dd, $J = 24.5, 10.3$ Hz), -88.61 (dd, $J = 17.0, 12.5$ Hz), -147.58 (dd, $J = 26.9, 21.8$ Hz). ^{15}N (CDCl_3) δ -95 (s).

2,6-дифтор-3,5-дихлорпиридин. ^1H (Ac-d6) δ 8.42 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H). ^{13}C (Ac-d6) δ 155.48 (dd, $J = 244.5, 13.4$ Hz), 145.75 (t, $J = 1.8$ Hz), 114.57 (dd, $J = 22.2, 13.4$ Hz), 114.57 (d, $J = 40.2$ Hz). ^{19}F (Ac-d6) δ -75.49 (s). ^1H (CDCl_3) δ 7.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H). ^{13}C (CDCl_3) δ 154.81 (dd, $J = 247.7, 13.0$ Hz), 143.99 (t, $J = 1.8$ Hz), 113.95 (dd, $J = 22.1, 13.0$ Hz), 113.95 (d, $J = 40.2$ Hz). ^{19}F (CDCl_3) δ -73.04 (s). ^{15}N (CDCl_3) δ -131 (s).

2,6-дифторпиридин. ^1H (pure liquid) δ 7.90 (p, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H). ^{13}C (pure liquid) δ 160.38 (dd, $J = 245.3, 14.9$ Hz), 144.23 (t, $J = 7.8$ Hz), 106.38 – 103.15 (m). ^{19}F (pure liquid) δ -72.94 (s). ^1H (Ac-d6) δ 8.14 (p, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H). ^{13}C (Ac-d6) δ 162.54 (dd, $J = 244.6, 15.0$ Hz), 147.12 (t, $J = 7.8$ Hz), 107.34 – 106.64 (m). ^{19}F (Ac-d6) δ -70.63 (s). ^1H (CDCl_3) δ 7.79 (p, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H). ^{13}C (CDCl_3) δ 161.52 (dd, $J = 246.1, 14.8$ Hz), 145.20 (t, $J = 7.7$ Hz), 109.14 – 101.15 (m). ^{19}F (CDCl_3) δ -69.48 (s). ^{15}N (CDCl_3) δ -133 (s).

3-хлор-2,5,6-трифторпиридин. ^1H (pure liquid) δ 7.13 (td, $J = 7.6, 6.8$ Hz, 1H). ^{13}C (pure liquid) δ 149.35 (ddd, $J = 243.2, 11.5, 2.4$ Hz), 145.63 (ddd, $J = 247.0, 16.8, 12.5$ Hz), 140.96 (ddd, $J = 259.9, 27.1, 6.3$ Hz), 129.69 (ddd, $J = 20.3, 3.0, 2.0$ Hz), 111.52 (ddd, $J = 35.3, 6.6, 3.1$ Hz). ^{19}F (pure liquid) δ -80.36 (dd, $J = 28.0, 11.4$ Hz), -93.39 (dd, $J = 20.1, 12.0$ Hz), -146.69 (dd, $J = 28.2, 20.9$ Hz). ^1H (CDCl_3) δ 7.80 (td, $J = 7.6, 6.8$ Hz, 1H). ^{13}C (CDCl_3) δ 151.08 (ddd, $J = 243.7, 11.4, 2.4$ Hz), 147.32 (ddd, $J = 247.4, 16.7, 12.4$ Hz), 142.57 (ddd, $J = 260.1, 27.0, 6.2$ Hz), 131.36 (ddd, $J = 20.0, 3.1, 2.0$ Hz), 113.22 (ddd, $J = 35.3, 6.6, 3.0$ Hz). ^{19}F (CDCl_3) δ -76.44 (dd, $J = 27.7, 10.9$ Hz), -89.41 (dd, $J = 19.5, 11.8$ Hz), -142.99 (dd, $J = 28.1, 21.1$ Hz). ^{15}N (CDCl_3) δ -75.5 (s).

5-хлор-2,3,4,6-тетрафторпиридин. ^{13}C (pure liquid) δ 155.11 (ddt, $J = 266.2, 11.5, 5.8$ Hz), 149.52 (dddd, $J = 243.0, 15.0, 5.8, 3.4$ Hz), 146.07 (dddd, $J = 245.5, 16.1, 13.4, 6.7$ Hz), 131.81 (dddd, $J = 263.1, 30.0, 14.3, 8.1$ Hz), 102.29 (dddd, $J = 38.5, 17.7, 8.0, 2.9$ Hz). ^{19}F (pure liquid) δ -76.90 (dt, $J = 23.2, 11.8$ Hz), -90.45 (dd, $J = 33.9, 17.4$ Hz), -118.88 (td, $J = 17.6, 10.6$ Hz), -168.48 (ddd, $J = 24.7, 20.3, 17.5$ Hz). ^{13}C (CDCl_3) δ 156.96 (ddt, $J = 266.4, 11.5, 5.8$ Hz), 151.49 (dddd, $J = 243.5, 14.9, 5.6, 3.3$ Hz), 147.99 (dddd, $J = 246.0, 16.0, 13.3, 6.6$ Hz), 133.70 (dddd, $J = 263.4, 29.9, 14.3, 8.1$ Hz), 104.33 (dddd, $J = 38.3, 17.7, 8.0, 2.8$ Hz). ^{19}F (CDCl_3) δ -71.97 – -72.20 (m), -85.60 (dd, $J = 32.8, 16.4$ Hz), -113.93 (td, $J = 17.9, 10.5$ Hz), -163.61 (ddd, $J = 24.7, 20.6, 18.1$ Hz).

2,3,4,6-тетрафторпиридин. ^1H (pure liquid) δ 6.27 (dm, $J = 8.5$ Hz, 1H). ^{13}C (pure liquid) δ 159.03 (dddd, $J = 265.2, 13.2, 10.4, 5.7$ Hz), 153.97 (dtd, $J = 243.2, 15.7, 3.7$ Hz), 148.80 (dddd, $J = 243.1, 18.8, 13.1, 6.8$ Hz), 131.78 (dddd, $J = 257.2, 28.5, 14.0, 8.6$ Hz), 95.31 (dddd, $J = 42.9, 21.0, 6.8, 2.4$ Hz). ^{19}F (pure liquid) δ -75.02 (dd, $J = 31.5, 13.3$ Hz), -91.54 (dd, $J = 33.6, 17.4$ Hz), -120.79 (ddd, $J = 18.9, 17.7, 15.1$ Hz), -175.67 (ddd, $J = 22.4, 20.9, 17.8$ Hz). ^1H (CDCl_3) δ 6.73 (dddd, $J = 8.3, 3.7, 2.8, 1.6$ Hz, 1H). ^{13}C (CDCl_3) δ 160.54 (dddd, $J = 265.6, 13.1, 10.4, 5.7$ Hz), 155.51 (dtd, $J = 243.7, 15.6, 3.7$ Hz), 133.40 (dddd, $J = 257.6, 28.2, 14.0, 8.5$ Hz), 97.11 (dddd, $J = 42.5, 20.7, 6.8, 2.4$ Hz). ^{19}F (CDCl_3) δ -69.38 (dd, $J = 29.4, 15.6$ Hz), -85.58 (dd, $J = 32.5, 16.4$ Hz), -115.04 (td, $J = 18.7, 15.2$ Hz), -169.82 (ddd, $J = 22.7, 21.0, 18.3$ Hz). ^{15}N (CDCl_3) δ -136 (s).

Дифтортрихлорпиридин. ^{13}C (pure liquid) δ 152.90 (dd, $J = 247.5, 15.7$ Hz), 145.20 (t, $J = 3.0$ Hz), 112.76 – 111.85 (m). ^{19}F (pure liquid) δ -68.94 (s).

Тетрафторпиридин. ^1H (CDCl_3) δ 7.87 (s, $J = 1.2$ Hz, 1H). ^{13}C (CDCl_3) δ 146.17 (s), 140.30 (s), 129.82 (s). ^{15}N (CDCl_3) δ -50.5 (s).

Литература

1. Основы ядерного магнитного резонанса: Учебное пособие / М.П. Евстигнеев, А.О. Лантушенко, В. В. Костюков. и др. - М.: Вузовский учебник, НИЦ ИНФРА-М, 2015. – 247 с.
2. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии, Л: Химия, 1991. – 558 с.
3. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П., Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков, М.: МБФНП, 2011. – 694 с.
4. Никульшин П. В. Изучение термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками. Дисс. канд. хим. наук: 02.00.03: 07.10.2016 / Никульшин Павел Викторович. – Новосибирск, 2016. – 151 с.
5. Dolbier, William R. Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists. John Wiley & Sons, 2006. – 235 p.
6. Richard D. Chambers, John S. Waterhouse, and D. Lyn H. Williams. Mechanisms for Reactions of Halogenated Compounds. Part 1. Activating Effects of Fluorine in Polyfluoropyridines in Reactions with Ammonia // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 585-588.
7. Chambers RD, Seabury MJ, Williams D, Hughes N. Mechanisms for reactions of halogenated compounds. Part 6. Investigations into the activating effect of ortho-fluorine in nucleophilic aromatic substitution // J Chem Soc Perkin Trans. 1, 1988: 255–258.
8. J.-E. Backvall, J.E. Baldwin, R.M. Williams. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, Elsevier, 2009.
9. Gerig, J. T., Fluorine, N. M. R., Chapter in On-line Textbook, Biophysical Society, 2001 (www.biophysics.org/img/jtg2001-2.pdf).