

УДК 543.429.23: 661.489: 543.051: 54.[061+062]

СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ДИМЕРОВ И ТРИМЕРОВ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ЯМР ^{19}F

Поспелова Н. Б.¹, Мокрушин И. Г.²

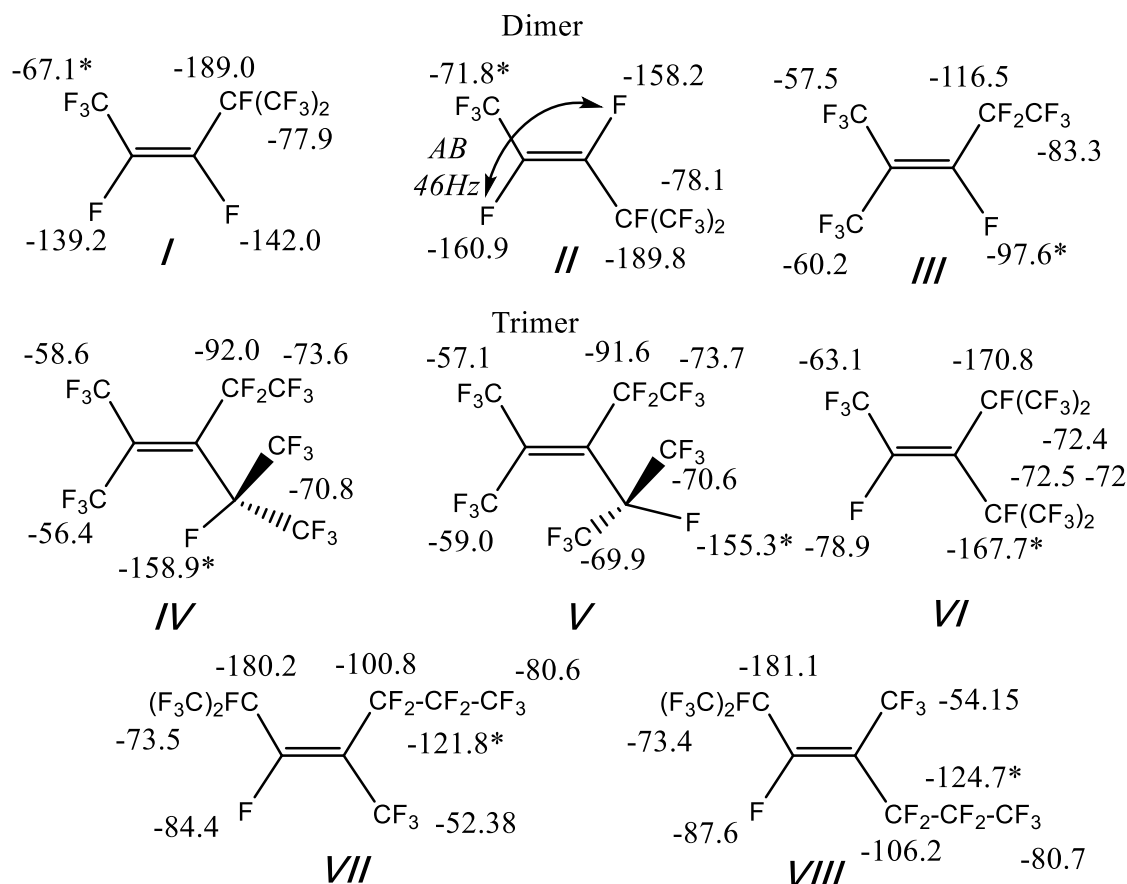
¹ФГУП "РНЦ "Прикладная химия", Пермский филиал, ²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация: Детально описаны и уточнены спектральные характеристики олигомеров гексафторпропилена. Отмечено несоответствие химсдвигов атомов фтора литературным данным, уточнение проведено с помощью синтеза модельных соединений. Проанализированы смеси тримеров в различных соотношениях. Существенного концентрационного влияния на химические сдвиги не обнаружено. Предложен способ идентификации олигомеров в смеси и методика определения изомерного состава методом ЯМР.

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

Введение

Олигомеры перфторпропена используются в качестве термостойких растворителей, хладагентов, инертных жидкостей, диэлектриков, в производстве ПАВ. Известно, что для полифторированных молекул характерно дальнейшее спин-спиновое взаимодействие атомов фтора, имеющее пространственную природу. [1] В этом аспекте представляет интерес исследование химсдвигов атома ^{19}F в смесях близких по строению молекул, например, продуктов димеризации и тримеризации гексафторпропилена ***I-VIII***.



Особенности проведения количественного ЯМР анализа описаны в руководстве [2]. При выполнении условий качественной записи спектра, погрешность определения мольной доли может быть менее 1%. Методика расчета массовой доли методом ЯМР заключается в определении интегральной интенсивности всех резонансных линий исследуемой молекулы и отнесение к суммарной площади всех линий спектра по **формуле 1**. Для облегчения расчета выделяются «аналитические» линии каждого изомера (отмечены «*»), рассчитывают мольное содержание по **формуле 2**.

$$W = \frac{\sum I}{\sum I_n}$$

Formula 1

$$W = \frac{n(I_a/a)}{\sum I_n}$$

Formula 2

где ΣI интегральная площадь всех резонансных линий исследуемой молекулы, I_a – площадь только аналитической линии, a количество атомов фтора ее давших, n общее количество атомов в определяемой молекуле, ΣI_n суммарная интегральная площадь всех резонансных линий. [3]

Изучение концентрационного влияния на положение сигнала резонанса фтора

Нами рассмотрены спектры ЯМР ^{19}F смесей тримеров гексафторпропилена **IV**, **V**, **VI** при различных их соотношениях. Найденные химические сдвиги и состав смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав смесей тримеров ГФП и положение сигналов ЯМР ^{19}F (75.4 МГц)

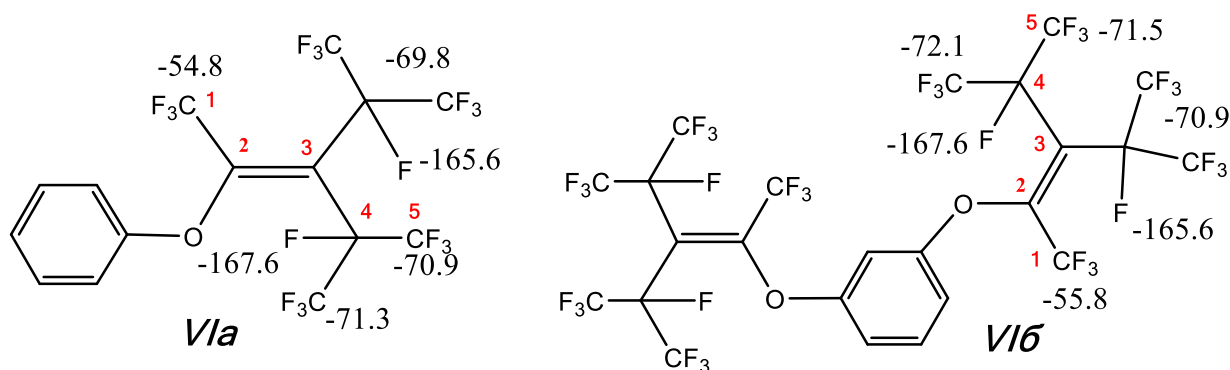
Изомер	Соотношение	Химические сдвиги фтора, м.д.
--------	-------------	-------------------------------

	изомеров, % мольн.	δ 1	δ 2	δ 3	δ 4	δ 5	δ 6
IV	-	159,8	87,7	71,2	70,3	59,1	56,1
	62	158,3	86,7	70,5	70,2	58,6	55,6
	44	158,4	87	69,9	*	59,7	56,8
	27	157,6	87,1	69	*	59,3	56,9
V	-	156,1	91,5	74,1	70,3	52,1	56,4
	23	154,6	91,6	70,5	70,2	58,6	57
	28	154,2	91,9	69,9	*	59,7	58,3
	24	154,3	91,7	69	*	59,3	57,2
VI	100 ^[3]	180,8	180,2	78,9	73,2	72,9	13,3
	15	*	*	*	73,6	72,4	62,7
	28	169,6	167,1	77,3	72,5	71,7	62,8
	49	169,7	166,9	76,2	71,3	70,4	62,4
	95	170,6	167,7	76,3	72,1	71,3	61,7

* - точного отнесения линий не проводилось

Из таблицы следует, что измеренные химические сдвиги находятся в хорошем соответствии с литературными [4] практически для всех атомов фтора, не испытывают существенного концентрационного влияния и могут быть проанализированы в смеси без разделения. Исключение составляют химические сдвиги атомов фтора в положениях 1 и 2 изомера **VI**, которые смещены в слабое поле на 10-14 м.д., относительно данных [5]. Стандартное отклонение от среднего составило 0.2-0.9 м.д для значений химисдвигов ЯМР фтора, т.е. до 0,2% диапазона и является несущественным.

Для уточнения химсдвигов атомов фтора C^4F и C^3-CF изомера **VI** нами был использован тот факт, что взаимодействие смесей изомеров тримера с фенолом или резорцином однозначно приводит к замещению фтора C^2F изомера **VI** на фенилоксигруппу [6] с образованием модельных соединений 2-арилокси-перфтор(3-изопропил-4-метилпентена-1) **VIa** и **VIб**:



В спектре ЯМР ^{19}F **VIa,б** наблюдается общая тенденция к смещению всех линий поглощения в слабое, относительно аналогичных линий **VI**, поле, что может быть объяснено индуктивным эффектом арилоксигруппы. Кроме того, введение объемного арилоксизаместителя привело к увеличению неэквивалентности CF^3 -групп в *цис*-положении изомера **VI** вследствие заторможенности ее вращения, что подтверждается наличием в спектре двух линий C^5F и C^4CF (**VIa, б**).

Неразрешенный мультиплет фтора **1** (в **VI**) объясняется [5] наличием сложных эффектов многих взаимодействий и обменных уширений, вызванных вращением трансизопропильной, относительно метильной, группы. В **VIa** структура соответствующей линии несколько упростилась вследствие исключения взаимодействия J_{1-3} , но форма линии указывает на наличие обменных процессов между различными ротамерными положениями, верхний температурный предел которых выше температуры съемки спектров.

Экспериментальная часть.

Смеси изомеров суммарной чистотой ~ 95% проанализированы на спектрометрах: Bruker WP80SY 80 MHz, с «капилляром» с ацетоном- d_6 , внутренний эталон – гексафторбензол добавлялся непосредственно в образец, температура съемки 35°C; Bruker Avance III HD 400 MHz, с «капилляром» с $DMCO-d_6$ + бензотрифторид в качестве внешнего эталона, температура съемки 40°C. Эталон в спектрах ^{19}F (м.д., отн. $CFCl_3$). гексафторбензол -162.90 м.д. либо бензотрифторид -63.90 м.д. [3]

Состав смесей в табл. **1**, приведенный по данным ЯМР, контролировался хроматографически. Изомер **VI** выделен с помощью препаративного хроматографа ВАХВ-С8. Условия разделения: колонка длиной 4 м, диаметр – 8 мм, сорбент – 20% 4Ф на силанизированном силихроме С-80, фракция 0,315 – 0,5, температура колонок 85°C, скорость газа-носителя (гелий) 280 мл/мин.

Олигомеры (**I-VIII**) получены по известной методике [2], «активный» димер ГФП (**III**) получен изомеризацией смеси в присутствии катализатора. Химические сдвиги димеров гексафторпропилена **I** и **II** измерены для смеси ~ 1:1.

Соединения **VIa** и **VIб** получены по известной методике взаимодействием тримера гексафторпропилена **III** соответственно с фенолом и резорцином в присутствии триэтиламина и очищены ректификацией. [4]

Димеры.

(Z)-1,1,1,2,3,4,5,5,5-нонафтор-4-(трифторметил)пент-2-ен (I).

^{19}F NMR (376 MHz, $DMSO-d_6$) δ -67.10 (dddhept, $J = 36.0, 8.9, 8.3, 2.4$ Hz), -77.85 (ddqd, $J = 9.9, 7.6, 2.4, 0.8$, Hz), -139.24 (qddhept, $J = 8.3, 7.2, 4.4, 0.8$ Hz), -141.98 (heptdq, $J = 9.9, 9.8, 8.9, 7.2$ Hz), -189.04 (qdheptd, $J = 36.0, 9.8, 7.6, 4.6$ Hz).

(E)-1,1,1,2,3,4,5,5,5-нонафтор-4-(трифторметил)пент-2-ен (II).

^{19}F NMR (376 MHz, $DMSO-d_6$) δ -71.84 (ddd, $J = 23.0, 8.7, 0.7$ Hz), -78.12 (ddd, $J = 8.8, 7.8, 5.1$ Hz), -158.18 (dqdehept, $J = 139.5, 23.7, 9.8, 8.8$ Hz), -160.89 (ddqhept, $J = 139.5, 46.5, 8.5, 5.1$ Hz), -189.76 (ddheptq, $J = 46.5, 9.8, 7.8, 0.7$ Hz).

1,1,1,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-(трифторметил)пент-2-ен (III).

^{19}F NMR (377 MHz, $DMSO-d_6$) δ -57.49 (dtqq, $J = 24.1, 20.1, 9.6, 4.7$ Hz), -60.16 (dq, $J = 30.4, 9.7$ Hz), -83.33 (dq, $J = 10.5, 4.7$ Hz), -97.6 (qqqt, $J = 30.4, 24.2, 10.5, 6.3$ Hz), -116.45 (qd, $J = 20.1, 6.3$ Hz).

Тримеры.

Ротамер А - 1,1,1,4,4,5,5,5-октафтор-3-(перфторпропан-2-ил)-2-(трифторметил)пент-2-ен (IV). ^{19}F NMR (376 MHz, $DMSO-d_6$) δ -56.40 (dd, $J = 52.5, 13.1$ Hz), -58.63 (dh, $J = 26.0, 13.1$ Hz), -70.83 (qp, $J = 13.5, 6.5$ Hz), -72.48 (d, $J = 1.0$ Hz), -87.62 (dddt, $J = 51.3, 41.2, 31.1, 10.6$ Hz), -158.94 (dddt, $J = 54.9, 51.8, 48.7, 3.0$ Hz).

Ротамер В - 1,1,1,4,4,5,5,5-октафтор-3-(перфторпропан-2-ил)-2-(трифторметил)пент-2-ен (V). ^{19}F NMR (376 MHz, $DMSO-d_6$) δ -57.11 (qddd, $J = 19.7, 11.6, 8.0, 3.7$ Hz), -58.98

(dpdd, $J = 26.6, 15.0, 11.4, 3.5$ Hz), -72.56 (dm, $J = 27.5$ Hz), -73.60 (ddq, $J = 12.5, 6.3, 3.3$ Hz), -73.69 (dddq, $J = 9.8, 7.8, 5.7, 2.0$ Hz), $-91.65, -155.33$ (tq, $J = 39.2, 24.0$ Hz).

1,1,1,2,4,5,5,5-октафтор-3-(перфторпропан-2-ил)-4-(трифторметил)пент-2-ен (VI).

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ -63.05 (dhept, $J = 52.8, 2.3$ Hz), -72.40 (heptm, $J = 4.3$), -72.48 (d, $J = 33.2$ Hz), -72.56 (heptq, $J = 4.3, 2.3$ Hz), -78.09 (heptdd, $J = 33.5, 9.2, 8.9$ Hz), -167.7 (qdhept, $J = 52.8, 9.2, 3.1$ Hz), -170.78 (heptd, $J = 30.9, 8.9$ Hz).

((1,1,1,4,5,5,5-гептафтор-3-(перфторпропан-2-ил)-4-(трифторметил)пент-2-ен-2-

ил)окси)бензол (VIa). ЯМР ^{19}F (pure), δ , м.д.: -54.8 (3F, C^1F_3 , д, $J = 58$ Гц), -69.8 (6F, CF_3 , *i-Pr*, м), -70.9 (3F, C^5F_3 , м), -71.3 (3F, $\text{C}^4\text{-CF}_3$, м), -165.6 (1F, CF , *i-Pr*, *кварт*, $J = 58$ Гц), -167.6 (1F, C^4F , *гент*, $J = 35$ Гц).

1,3-бис((1,1,1,4,5,5,5-гептафтор-3-(перфторпропан-2-ил)-4-(трифторметил)-пент-2-ен-2-ил)окси)бензол (VIb). ЯМР ^{19}F (pure), δ , м.д.: -55.8 (3F, C^1F_3 , д, $J = 58$ Гц), -70.9 (6F, CF_3 , *i-Pr*, м), -71.5 (3F, C^5F_3 , м), -72.1 (3F, $\text{C}^4\text{-CF}_3$, м), -165.6 (1F, CF , *i-Pr*, *кварт*, $J = 58$ Гц), -167.6 (1F, C^4F , *гент*, $J = 35$ Гц).

(Z)-1,1,1,2,3,5,5,6,6,7,7,7-додекафтор-2,4-бис(трифторметил)гепта-3-ен (VII).

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ -52.38 (dd, $J = 45.3, 10.7$ Hz), -80.63 (td, $J = 10.5, 3.7$ Hz), -84.46 (tdtd, $J = 34.7, 12.9, 7.3, 3.7$ Hz), -106.17 (dqqttheptd, $J = 49.1, 24.7, 9.9, 6.0, 4.1, 2.0$ Hz), -124.74 (dq, $J = 17.4, 8.1, 2.0$ Hz), -181.13 (dp, $J = 18.8, 6.3$ Hz).

(E)-1,1,1,2,3,5,5,6,6,7,7,7-додекафтор-2,4-бис(трифторметил)гепта-3-ен (VIII).

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ -54.15 (dt, $J = 48.4, 11.5$ Hz), 80.74 (td, $J = 10.2, 1.6$ Hz), -87.62 (tdt, $J = 40.4, 16.8, 11.3$ Hz), -100.82 (dqqttheptd, $J = 69.0, 24.7, 10.2, 6.0, 4.1, 2.0$ Hz), -121.79 (dq, $J = 33.3, 9.0, 3.8$ Hz), -180.01 (dddd, $J = 34.7, 22.5, 12.1, 6.1$ Hz).

Список литературы.

1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения: в 2х т. Т. 1 / Дж. Эмсли ; ред.: В. Ф. Быстров, Ю. Н. Шейнкер; пер. с англ. Б. А. Квасов. М.: Мир, 1968. 630 с.
2. Practical guide for quantitative 1D NMR integration. Eugenio Alvarado, University of Michigan, 2010. http://umich.edu/~chemnmr/docs/Quantitative_NMR.pdf
3. Особенности ЯМР-анализа перфторированных соединений. Н.Б. Поспелова, И.Г. Мокрушин // Вестник Пермского университета, №3, 2016. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-85-91
4. Anionic oligomerisation of hexafluoropropene: fission of a carbon-carbon bond by fluoride ion // J. Chem. Soc. D, 1970, 1444-1446, DOI:10.1039/C29700001444
5. Schumann C., Cavagna F., Non-bond F-F nuclear spin couplings II. Hexafluoropropene trimers. // J. Magn Reson., 1976; 22: 333-344.
6. А.С. 570591 (СССР). Способ получения полифторированных простых эфиров. Институт элементоорганических соединений АН СССР, Кнулянец И. Л., Чебурков Ю. А., Макаров К. Н. и Гервиц Л. Л., заявл. 15.05.75, от 30.08.77. Бюл. №32 1977.
7. R. R. Gupta, M. D. Lechner; Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Data: Chemical Shifts and Coupling Constants for Fluorine-19 and Nitrogen-15 / Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Volume 35B, 1998. DOI: 10.1007/b55685
8. Ishikawa, Nobuo; Nippon Kagaku Kaishi 1977, (10), P1411-15 CAPLUS