ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Том I, № 4 *РАДИОФИЗИКА* *1958*

ХИМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА СИГНАЛОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА F^{19}. II. ОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов

Измерены химические смещения ядерно-резонансных сигналов F^{19} в ряде алифатических соединений фтора (около 150 линий поглощения в 51 веществе). Для веществ известной молекулярной структуры произведена интерпретация спектров, на основании которой выяснены диапазоны расположения линий, обусловленных различными фторсодержащими группами. Установлены некоторые эмпирические закономерности, связывающие величину магнитной экранировки ядер F^{19} с характером химического окружения атомов фтора в молекуле Как правило, хорошо заметны воздействия, распространяющиеся через один и даже через два промежуточных атома углерода Обсуждаются возможности использования полученных результатов для целей химического и структурного анализа алифатических фторсодержащих соединений, причем особенно подробно рассматриваются определения структурной формулы молекулы, если известен ее химический состав и ядерно-резонансный спектр.

Настоящая статья подводит итоги исследований, выполненных авторами в основном в 1955—1956 годах и касающихся ядерно-резонансных спектров фтора в ряде его органических производных*. Краткий общий обзор, а также описание экспериментальной установки, методики измерения химических смещений, величины погрешностей и т. д. содержатся в первой статье этой же серии [5], посвященной исследованию системы фтористый водород — вода.

Как известно, магнитные экранировки атомных ядер, а, значит, и вызванные ими химические смещения ξ** сигналов ядерного магнитного резонанса (в дальнейшем тексте ЯМР) в настоящее время еще не могут быть вычислены теоретически с достаточной точностью, в особенности для веществ со сколько-нибудь сложной молекулярной структурой. Поэтому разработка методики химического и структурного анализа того или иного класса соединений по их ядерно-резонансным спектрам обязательно требует накопления и систематизации экспериментальных данных для веществ известного состава и строения—совершенно так же, как это имеет место, например, в колебательных спектрах. Настоящая работа посвящена распространению исследований химических смещений ЯМР F^{19} на мало затронутый до сих пор класс веществ, в молекулах которых фтор присоединен к алифатическому атому углерода. Подавляющее большинство изученных соединений синтезировано

---

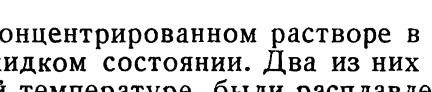
* Часть полученных результатов приводилась в докладах авторов на I конференции Министерства высшего образования СССР по радиоэлектронике (Горький, январь 1956 г.) и на X Всесоюзном совещании по спектроскопии (Львов, июль 1956 г.) [2] (см. также [3,4]).

** Смещение $\xi \equiv (H_0 - H_{0э})/H_{0э}$; H_0, $H_{0э}$ — резонансные значения магнитного поля для исследуемого вещества и эталона (частота предполагается фиксированной); подробнее см. [5]. Эталоном при измерениях служил CCl_3F, но данные в таблицах и тексте выражены по отношению к элементарному фтору. H_0 во всех случаях было близким к 6450 *гс*.

в лаборатории № 6 Государственного института прикладной химии; авторы пользуются случаем выразить свою искреннюю признательность сотрудникам этой лаборатории и, в особенности, А. Г. Ошуеву за предоставление веществ и постоянный интерес к работе.

1. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ИЗВЕСТНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Экспериментальные результаты. Всего исследовано 25 объектов, для которых есть достаточно надежные сведения о химическом составе и структурной формуле молекулы. Результаты представлены в графической форме на рис. 1. По оси абсцисс отложена величина $\xi \cdot 10^5$, а ординаты пропорциональны относительным интенсивностям линий. Использованная разрешающая сила равна $\sim 1{,}5 \cdot 10^5$, а экспериментальная погрешность в определении ξ для достаточно интенсивных и хорошо разрешенных компонент спектра составляет $(0{,}2 \div 0{,}3) \cdot 10^{-5}$ [5]. Таким образом, в случае необходимости численные значения могут быть взяты с чертежа без внесения сколько-нибудь существенной дополнительной неточности. Одна из компонент резонансного сигнала вещества № 25, не поместившаяся в рамку чертежа, изображена отдельно, в круге. Вещество № 9, имеющее структурную формулу



исследовалось в концентрированном растворе в CCl_4, а все остальные объекты—в жидком состоянии. Два из них (№№ 3 и 19), твердые при комнатной температуре, были расплавлены, а для веществ №№ 24 и 25, газообразных в обычных условиях, использовалась методика конденсации образца в отростке стеклянного баллона (объемом около 700 *см*^{3}).

Вещество № 15 ранее было исследовано Дикинсоном [6]; однако количественные данные этого автора крайне недостоверны. Химические смещения в перфтормасляной кислоте (вещество № 7) измерены в ранней работе Гутовского и Хоффмана [7]. Эти авторы получили $\xi \cdot 10^5 = 50{,}5$ и 54,7. Литературные данные по фторсодержащим производным метана [8], представляющие интерес для обсуждения результатов настоящей работы, приведены в верхней части рис. 1.

Число линий в спектре. Остановимся прежде всего на сравнении числа наблюдавшихся компонент сигнала ЯМР с количеством неэквивалентных положений атомов фтора в молекуле. При рассмотрении рис. 1 нетрудно убедиться в том, что точное соответствие имеет место в 21 случае из 25; к ним нужно добавить еще один (вещество № 14), в котором лишняя слабая линия, очевидно, вызвана наличием примеси. Подобную степень совпадения следует признать хорошей. В частности, она указывает на то, что в большинстве случаев разрешающая сила прибора достаточна для наблюдения в отдельности всех компонент сигнала F^{19}, обусловленных химическими смещениями.

В двух случаях (№№ 2 и 15) наблюдаются одиночные резонансы, хотя атомы фтора распределены между двумя неэквивалентными положениями. Конечно, нельзя считать исключенным, что в этих спектрах компоненты случайно лежат очень близко друг к другу и не разрешаются. Для № 15 это предположение не противоречит указанным выше диапазонам ξ для различных фторсодержащих групп, а № 2 преждевременно обсуждать с этой точки

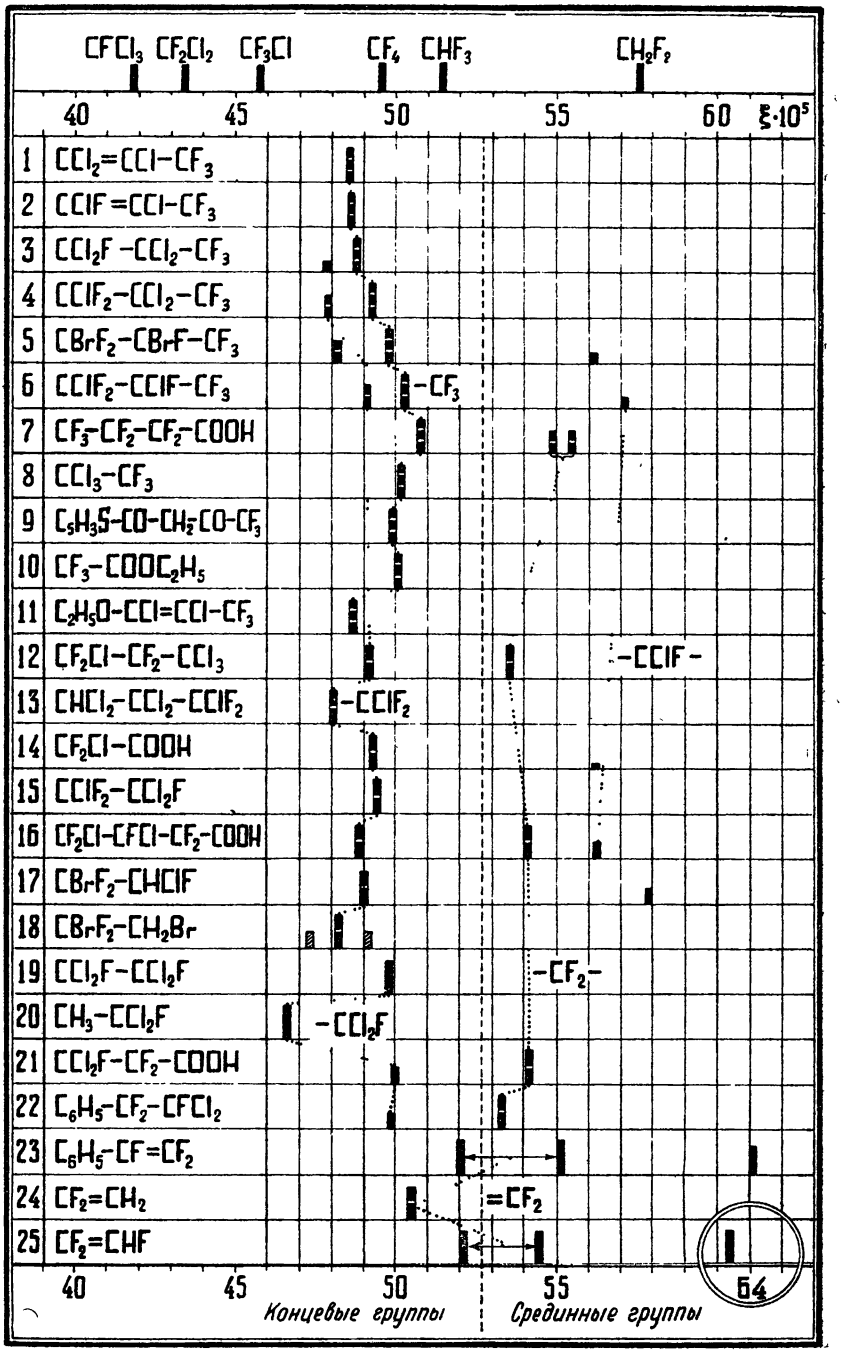


Рис. 1. Химические смещения сигналов ЯМР F^{19} в веществах с известной молекулярной структурой.

зрения, так как для группы $=\overset{F}{\overset{|}{C}}-Cl$ достоверные данные о положении резонансного сигнала пока отсутствуют.

В $CBrF_2-CH_2Br$ (вещество № 18) наблюдается триплетный резонанс, хотя молекула содержит лишь два атома фтора, к тому же эквивалентные между собой. Число компонент, их интенсивности и симметричный характер расщепления говорят как будто бы в пользу наличия в этом спектре спин-спинового мультиплета, обусловленного косвенным воздействием двух ядер водорода через электронную оболочку молекулы. Однако, как можно судить по литературным данным (см., например, [9]), при воздействии через два промежуточных атома шаг мультиплета ΔH должен составлять примерно 0,005 *гс*, тогда как фактически наблюдаемое расщепление имеет в 10 раз большую величину. Более того, с этой точки зрения очень трудно объяснить, почему спин-спиновой мультиплет не наблюдается в спектре вещества № 17, где должно иметь место более сильное воздействие через один атом. Наконец, против указанного объяснения говорит и тот факт, что нам пока не удалось обнаружить соответствующего расщепления протонного резонанса в веществе № 18. Интересно отметить, что похожие по внешнему виду линии с симметрично расположенными сателлитами наблюдались также и в некоторых полимерных образцах (рис. 2, вещества №№ 42—49). На обоих рисунках линии-сателлиты изображены косой штриховкой. Для выяснения их природы потребуются дальнейшие исследования, включающие, в частности, специальный контроль за чистотой используемых веществ.

Относительные интенсивности. Интерпретация отдельных компонент. Как известно, интенсивности отдельных компонент резонанса, обусловленных химическими смещениями, пропорциональны числам атомов в соответствующих положениях. Хотя точность измерения интенсивностей невелика, можно утверждать, что это правило хорошо выполняется. Указанная выше закономерность в большинстве случаев позволяет без труда приписать каждую компоненту резонанса определенной молекулярной группе. Так, для молекулы $CBrF_2-CBrF-CF_3$ (вещество № 5) наблюдаются три линии с отношением интенсивностей 2 : 3 : 1; не вызывает сомнений, что они обусловлены, соответственно, группами $-CBrF_2$, $-CF_3$ и $-CBrF-$. Если оставить в стороне вещества №№ 2, 15 и 18, в спектрах которых имеются отмеченные выше аномалии, описанный способ интерпретации линий не дает однозначных результатов лишь в четырех случаях из 22-х (вещества №№ 12, 16, 23 и 25). Неоднозначность связана с наличием в этих спектрах компонент одинаковой интенсивности и в первых двух случаях может быть устранена путем сравнения со спектрами сходных веществ.

Полученная таким образом интерпретация отдельных линий приведена на рис. 1, причем параллельно использованы два разных способа обозначений. Во-первых, большинство линий изображены состоящими из отдельных частей, каждая из которых условно представляет собой вклад в интенсивность отдельного атома фтора в молекуле. Так, резонансы групп $-CF_3$ изображены линиями, состоящими из трех отдельных отрезков, резонансы групп $-CClF_2-$ из двух и т. п. Во-вторых, спектральные компоненты, обусловленные однотипными молекулярными группами, за немногими исключениями, соединены между собой пунктирными линиями, и символы групп помечены непосредственно на чертеже.

Диапазоны химических смещений для разных типичных положений атома фтора в молекуле. Во всех исследованных вещест-

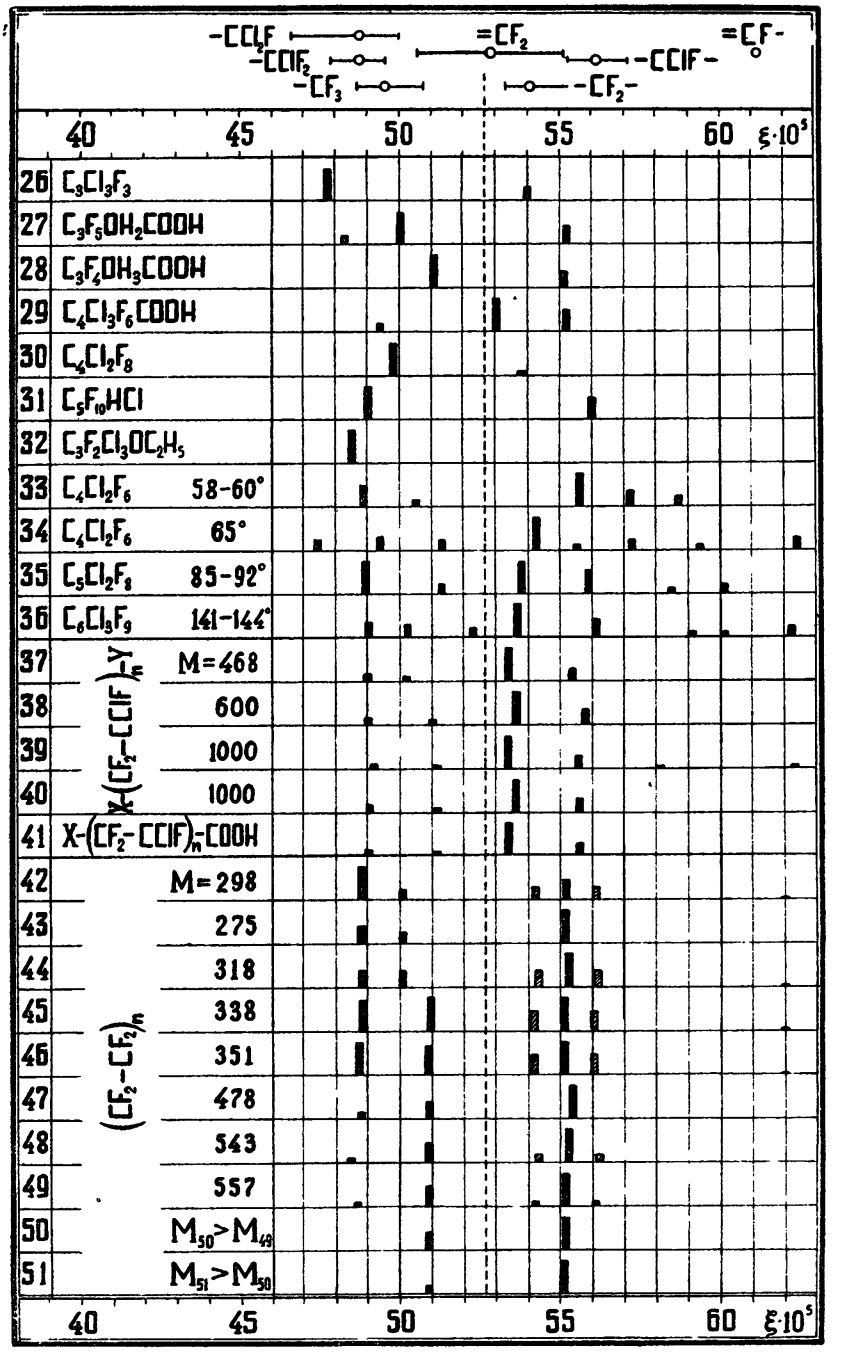


Рис. 2. Химические смещения сигналов ЯМР F^{19} в веществах с неизвестной или не точно известной молекулярной структурой (№№ 26—36), а также в двух сериях жидких фторсодержащих полимеров (№№ 37—51).

вах фтор непосредственно соединен с углеродом. Поэтому различия химических смещений вызваны не ближайшим соседом, а влияниями, передающимися, по крайней мере, через один промежуточный атом (именно по этой причине диапазон, в котором лежат наблюдаемые линии, занимает меньше четверти полного диапазона химических смещений ЯМР F^{19}). Хорошо известно, что в молекулах, не содержащих сопряженных связей, взаимные влияния атомов быстро убывают с увеличением расстояния. Поэтому на первом этапе анализа спектров мы можем положить в основу классификации взаимодействия через один промежуточный атом, пренебрегая пока влияниями более удаленных частей молекулы. Другими словами, целесообразно прежде всего рассмотреть диапазоны химических смещений для отдельных молекулярных групп ($—CF_3$, $—CClF_2$ и т. д.; свободная валентность всегда предполагается присоединенной к атому углерода). Эти данные содержатся в таблице 1, при составлении которой учтены и некоторые результаты, приведенные ниже. Конечно, при дальнейшем накоплении экспериментального материала границы диапазонов будут в той или иной степени расширены, а средние значения уточнены.

Таблица 1

Диапазоны химических смещений сигналов ядерного магнитного резонанса F^{19} для отдельных молекулярных групп

Группа	Число веществ	Диапазоны химических смещений		
		$\xi_{мин} \cdot 10^5$	$\xi_{макс} \cdot 10^5$	среднее *
$—CF_3$	11	48,5	50,8	49,5
$—CClF_2$	7	47,9	49,4	48,8
$—CBrF_2$	3	48,2	49,0	48,5
$—CCl_2F$	5	46	50,0	48,8
$—CHClF$	1	—	—	57,8
$—CF_2—$	8	53,3	56,0	54,1
$—CClF—$	3	55,4	57,1	56,2
$=CF_2$	3	50,5	55,1	52,8
$=CClF$	1	—	—	54,0 ?
$=CHF$	1	—	—	63,4
$=CF—$	1	—	—	61,1

Как видно из таблицы (а также из рис. 2, в верхней части которого те же результаты представлены графически), наблюдается значительное перекрытие ряда диапазонов. Поэтому на основании одной лишь величины ξ, к сожалению, далеко не всегда удается решить, в каком химическом положении находятся атомы фтора. Нетрудно, однако, видеть, что диапазоны концевых групп $—CF_3$, $—CClF_2$, $—CCl_2F$, $—CBrF_2$ совершенно не перекрываются с диапазонами срединных групп $—CF_2—$, $—CClF—$, $—CBrF—$. Это обстоятельство существенно облегчает интерпретацию линий в тех случаях, когда сравнение интенсивностей не дает однозначных результатов (вещества №№ 12 и 16). В разделе 3 настоящей статьи мы увидим также, что оно оказывает существенную помощь при исследованиях веществ неизвестной молекулярной структуры.

Указанные выше два основных диапазона химических смещений F^{19} разделены на рис. 1 и рис. 2 вертикальной штриховой линией, условно проведенной при $\xi = 52{,}7 \cdot 10^{-5}$. На рис. 1 и нередко в дальнейшем для краткости используются термины „концевые

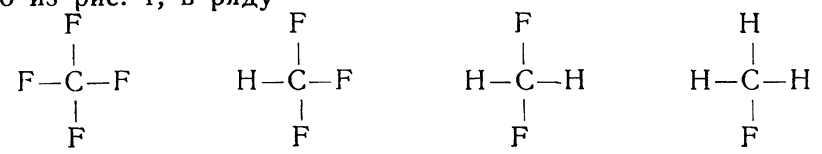
* Среднее по всем веществам, а не по отношению к границам диапазона.
** См. стр. 78.

группы" и „срединные группы", хотя фактически речь идет лишь о полностью галогенированных концевых (срединных) группах, не примыкающих к двойной связи.

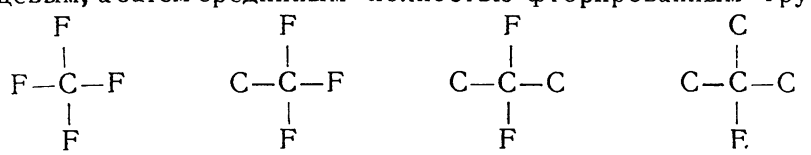
Значительное увеличение ξ при переходе от $-CF_3$, $-CClF_2$... к $-CF_2-$, $-CClF-$... можно пытаться объяснить индукционными взаимодействиями, передающимися через один промежуточный атом углерода: замена одного из атомов галоидов в группе на менее электроотрицательный углерод приводит к увеличению электронной плотности вблизи ядра F^{19}, а, значит, и его экранировки. С этой точки зрения понятен и тот факт, что в единственном исследованном до сих пор примере не полностью галогенированной концевой группы ($-CHClF$ в веществе № 17) резонанс оказался в диапазоне „срединных групп" ($\xi = 57{,}9\ 10^{-5}$): замена атома галоида на водород опять-таки привела к увеличению экранировки ядра фтора (примерно в той же степени, поскольку электроотрицательности атомов H и C отличаются незначительно). Вместе с тем, не следует забывать, что индукционные влияния отнюдь не являются единственным фактором, определяющим химические смещения; ниже мы столкнемся с целым рядом примеров, когда закономерности носят значительно более сложный характер.

Отдельного обсуждения заслуживают диапазоны химических смещений для молекулярных групп, примыкающих к двойным связям ($=CF_2$ и $=CF-$). Экспериментальный материал здесь невелик, но все же можно утверждать, что соседство двойной связи увеличивает экранировку (по сравнению с $-CF_3$ и $-CF_2-$, соответственно). Группа $=CF_2$ в $HFC=CF_2$ и $C_6H_5 \cdot FC=CF_2$ (вещества №№ 25 и 23) дает двойные резонансы, что указывает на ярко выраженную неэквивалентность цис-и транс-положения атомов фтора в этих соединениях*. В спектре $H_2C=CF_2$ (вещество № 24), где, напротив, атомы фтора строго эквивалентны в силу симметрии молекулы, имеет место одиночный резонанс.

Некоторые эмпирические закономерности. Обратимся к сравнению результатов с известными из литературы данными по химическим смещениям резонанса F^{19} в производных метана [8]. Как видно из рис. 1, в ряду



введение в молекулу каждого следующего атома водорода вызывает прогрессивно возрастающее увеличение ξ (для CH_3F $\xi = 70{,}51 \cdot 10^{-5}$, т. е. линия оказывается уже далеко за рамками рисунка). Данные табл. 1 позволяют построить такой же ряд при переходе от CF_4 к концевым, а затем срединным полностью фторированным группам:



$\xi \cdot 10^5$	49,5	49,5	54,1	?

(средние цифры для всех исследованных веществ).

* Отметим, что аналогичное явление уже наблюдалось для протонных резонансов [10]. Оно характерно лишь для достаточно стабильных атомных конфигураций, обусловленных наличием двойной связи; поворотные изомеры (например, в веществе № 19) обычно имеют слишком малые времена жизни, чтобы давать отдельные линии резонанса.

Нетрудно видеть, что закономерность носит аналогичный характер. Для последнего члена ряда (т. е. для атомов фтора, присоединенных к третичным атомам углерода) данные пока отсутствуют; можно ожидать, что в этом случае химические смещения будут иметь величину порядка $(62 \div 65) \cdot 10^{-5}$.

В ряду $CF_4 \rightarrow CClF_3 \rightarrow CCl_2F_2 \rightarrow CCl_3F$ экранировка ядер фтора, наоборот, уменьшается [8]. Этот эффект, имеющий обратный знак по сравнению с ожидаемым на основе индукционных взаимодействий, авторы предположительно объясняют изменениями частично двойного характера связи углерод—галоид. Обращает на себя внимание постепенное изменение указанного эффекта при переходе от производных метана к первичным и затем к вторичным атомам углерода в исследованных нами веществах. Так, в концевых группах ($—CF_3 \rightarrow —CClF_2 \rightarrow —CCl_2F$) уменьшение экранировки, обусловленное введением хлора, выражено уже в несколько раз слабее и становится сравнимым с влияниями более удаленных атомов молекулы (именно поэтому диапазоны величин ξ для указанных групп сильно перекрываются). В срединных группах ($—CF_2— \rightarrow —CClF—$) эффект имеет уже обратный знак, т. е. тот, который следует из индукционных взаимодействий. По-видимому, аналогичные закономерности следует ожидать и в рядах $HCF_3 \rightarrow HCClF_2 \rightarrow HCCl_2F$ и $H_2CF_2 \rightarrow H_2CClF$, экспериментальные данные для которых пока отсутствуют.

До сих пор мы ограничивались обсуждением влияний, передающихся через один промежуточный атом углерода. Вместе с тем, как видно из таблицы 1, резонансы отдельных молекулярных групп лежат в сравнительно широких диапазонах, так что воздействия более удаленных атомов хорошо заметны. В наших предварительных сообщениях ([1,2]; см. также [3,4]) уже отмечалось, что во многих случаях наблюдается возрастание химического смещения для рассматриваемой молекулярной группы по мере увеличения числа атомов фтора в молекуле (т. е. опять-таки эффект обратного знака по сравнению с индукционными воздействиями весьма электроотрицательных атомов F). Например, вещества №№ 1—6 являются однотипными с точки зрения химического состава и величины их молекул (полностью галогенированные цепи,включающие три атома углерода) и расположены в порядке возрастания общего числа атомов фтора. Хорошо заметно, что одновременно увеличивается экранировка ядер F^{19} в группах $—CF_3$ и $—CClF_2$. Интересно отметить, что описанное явление, по-видимому, представляет собой частный случай следующей более общей закономерности: воздействия со стороны атомов, отделенных от рассматриваемого ядра F двумя (или, быть может, бо́льшим числом) промежуточных атомов, как правило, имеют знак, обратный индукционному эффекту. Например, замена трех атомов галоидов в молекуле на менее электроотрицательные атомы водорода привела к резко выраженному уменьшению экранировки ядра фтора в группе $—CCl_2F$ (вещества №№ 19 и 20); аналогичный сдвиг резонансного сигнала при увеличении числа атомов H в молекуле имеет место в веществе № 18 по сравнению с № 17 и т. п. К более подробному рассмотрению взаимодействий между удаленными атомами в молекуле мы рассчитываем вернуться в следующем сообщении.

2. ПРИМЕНЕНИЯ К ХИМИЧЕСКОМУ И СТРУКТУРНОМУ АНАЛИЗУ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА

Возможности использования ядерно-резонансных спектров фтора для целей химического и структурного анализа. При рассмотрении этого вопроса мы не будем пытаться охватить все воз-

можные частные случаи, а ограничимся четырьмя наиболее типичными постановками задачи.

а) Идентификация какого-либо чистого фторсодержащего вещества по его ЯМР—спектру (в предположении, что спектр был исследован ранее). В этом отношении обсуждаемый метод представляет достаточно широкие возможности. Так, из 25 веществ рис. 1 однозначная идентификация возможна в 17 случаях. Исключение составляют три группы веществ: №№ 1, 2; №№ 8, 9, 10, 19; №№ 14, 15, для которых по одной лишь величине ξ трудно решить, с каким именно соединением (в пределах данной группы) мы имеем дело. Повышение точности измерения химических смещений и привлечение данных по абсолютным интенсивностям сигналов ЯМР безусловно должны привести к однозначным определениям и в этих случаях.

б) Анализ состава смеси, если известны спектры составляющих ее компонент. Задачи подобного рода могут решаться для несложных случаев, когда число компонент смеси невелико, и спектры их достаточно различны. Следует иметь в виду, что метод становится неприменимым, если имеет место интенсивный химический обмен атомов фтора между различными молекулами, приводящий, как известно, к неаддитивности спектров.

В частности, возможен анализ на фторсодержащие примеси с более или менее однозначным указанием того, в какую молекулу входит примесный фтор. Например, примесь в образце № 14 (рис. 1), очевидно, содержит группу —CClF—(более точное определение в данном случае не представляется возможным, поскольку спектр примеси не совпадает со спектром какого-либо из исследованных веществ).

в) Определение структурной формулы молекулы, если известен ее химический состав. Эта область применений представляется, пожалуй, наиболее интересной. Как видно из предыдущего текста, характер ядерно-резонансного спектра F^{19} существенно определяется тем, в каких химических положениях находятся атомы фтора, т. е. именно структурной формулой. Например, для вещества с химическим составом $C_3Br_2F_6$ (№ 5 на рис. 1) из четырех возможных структурных формул только две ($CBr_2F—CF_2—CF_3$ и $CBrF_2—CBrF—CF_3$) согласуются с наблюдаемым на опыте триплетным характером резонанса. Если же учесть, что линия наименьшей интенсивности расположена в диапазоне срединных, а не концевых групп, выбор второй из указанных формул становится однозначным. Этот вывод сделан в настоящей работе независимо от выполненного в ГИПХ определения структурной формулы химическими методами и при сравнении совпал с последним.

Структурные формулы веществ №№ 21 и 16 были установлены с использованием данных по их ЯМР—спектрам. В первом случае был известен лишь химический состав молекулы ($C_2Cl_2F_3COOH$); дублетное расщепление резонансного сигнала с расположением более интенсивной компоненты в диапазоне срединных групп не оставляет сомнений в правильности структурной формулы $CCl_2F—CF_2—COOH$. Вещество № 16 представляет интересный пример совместного использования как ядерно-резонансных, так и химических методов структурного анализа. Если предположить наличие неразветвленной углеродной цепи, то составу $C_3Cl_2F_5COOH$ могут соответствовать шесть структурных формул. Анализ сигнала ЯМР позволяет отбросить четыре из них, но на современной стадии развития вопроса не дает возможности выбрать между двумя остальными ($CF_2Cl—CF_2—CFCl—COOH$ и $CF_2Cl—CFCl—CF_2—COOH$). Имевшиеся химические данные, сами по себе также

недостаточные для однозначного выбора, исключали первую из указанных формул и тем самым позволили остановиться на второй.

Чтобы оценить возможности описанной методики, можно указать, что из веществ рис. 1 однозначное определение структурной формулы (при известном химическом составе) было бы возможным приблизительно в половине случаев. Для остальных веществ исследование ЯМР позволило бы лишь ограничить круг возможных изомеров, как это имело место в последнем рассмотренном примере. Если учесть, что метод по существу только начал разрабатываться, эти результаты представляются вполне удовлетворительными. Не следует также забывать, что по сравнению с обычными химическими методами структурного анализа исследование ядерно-резонансного спектра является значительно менее трудоемким и оставляет образец в его исходном состоянии.

г) Уточнение количественного химического состава индивидуального вещества. Применения методов ЯМР к подобным задачам довольно ограничены и обычно связаны с измерениями абсолютных интенсивностей наблюдаемых сигналов. Следует, однако, отметить одну возможность, которая иногда позволяет определять общее число атомов фтора в молекуле независимо от данных химического анализа. Например, для вещества № 21 предварительный анализ указывал как будто на присутствие в молекуле четырех атомов фтора; наблюдавшийся дублетный резонанс с отношением интенсивностей 1 : 2 дал возможность утверждать, что это число равно трем (или шести), и последующий более точный химический анализ действительно показал, что молекула содержит три атома фтора.

Спектры веществ, для которых отсутствуют точные данные о молекулярной структуре. В процессе настоящей работы исследовано около 25 образцов, молекулярная структура которых остается неизвестной или не точно известной. Поскольку, однако, выводы в этих случаях нередко оказываются слишком неоднозначными и не представляют непосредственного интереса с точки зрения развития метода, в настоящем сообщении приводятся спектры лишь семи предположительно индивидуальных веществ и четырех смесей (образцы №№ 26—36 на рис. 2). Для смесей во втором столбце рисунка, кроме среднего химического состава*, указан также интервал температур кипения.

Для вещества № 26 спектр находится в хорошем согласии со структурной формулой $CClF_2-CCl=CClF$; таким образом, мы впервые получаем непосредственные данные о положении резонансного сигнала группы $=C\,Cl\,F$ ($\xi \approx 54 \cdot 10^{-5}$). Пока, однако, нельзя считать исключенным и циклическое строение $F_2C-CClF-CCl_2$**. Спектр образца № 29 было бы легче объяснить на основании состава $C_5Cl_4F_7COOH$; в этом случае ему соответствовал бы изомер $CCl_2F-CF_2-CFCl-CF_2-CFCl-COOH$ или любой другой, который получится из указанного перестановкой срединных групп. Нетрудно подсчитать, что составу $C_5Cl_4F_7COOH$ в предположении неразветвленной углеродной цепи соответствуют 49 различных изомеров,

* Следует особо подчеркнуть, что, в отличие от всех других случаев, указанные на рис. 2 данные о химическом составе образцов №№ 26—36 имеют предварительный, а иногда и условный характер. Уточнения состава, которые с той или иной степенью достоверности следуют из ЯМР—спектров, обсуждаются ниже в тексте, но не отражены на рисунке.

** В этом случае было бы более естественным ожидать, что обе спектральные компоненты попадут в диапазон срединных групп. Однако пока полностью отсутствуют данные о влиянии напряжения в цикле на магнитную экранировку ядер F^{19}.

из которых анализ ЯМР—спектра дает возможность исключить 43. В образце № 30 наблюдаемое отношение интенсивностей можно согласовать с делением восьми атомов F в отношении 7 : 1. Однако две концевые группы не могут содержать больше шести атомов фтора; поэтому представляется вероятным, что в действительности общее число атомов F в молекуле равно семи (отношение 6 : 1). Атомы H и Cl в веществе № 3, по-видимому, входят в одну группу —CHCl—, поскольку иначе должна была бы присутствовать третья компонента сигнала с $\xi > 56 \cdot 10^{-5}$, обусловленная группой—CHF—. Из 13 изомеров для неразветвленной углеродной цепи остаются не исключенными два: CF_3—CF_2—CHCl—CF_2—CF_3 и CF_3—CHCl—CF_2—CF_2—CF_2—CF_3; при этом первый представляется более вероятным, поскольку во втором отсутствует попарная эквивалентность групп $-CF_3$ и групп—CF_2—, и можно ожидать дополнительного дублетного расщепления каждой компоненты резонанса (следует отметить, это принятая интерпретация требует расширения диапазона значений ξ группы—CF_2—до $56 \cdot 10^{-5}$). Молекула вещества № 32, очевидно, содержит концевую группу $CClF_2$—. Наиболее вероятным, хотя и не единственно возможным, является изомер $CClF_2$—CCl= = CCl — OC_2H_5.

Интересный и загадочный случай представляют собой спектры образцов №№ 27 и 28. Из относительных интенсивностей следует наличие шести атомов фтора в молекуле для № 27 и трех или шести атомов для № 28. Для обоих веществ можно указать такой химический состав, который отвечает этим условиям и, вместе с тем, значительно лучше соответствует данным количественного анализа, чем формулы на рис. 2. Однако в обоих случаях указанному составу не удается сопоставить никакой структурной формулы, так как для объединения всех атомов в молекулу не хватает валентностей. Эти вещества безусловно заслуживают дальнейшего исследования.

Наконец, образцы №№ 33—36 представляют собой примеры смесей сложного состава. На основании их ЯМР—спектров можно сделать довольно многочисленные выводы общего характера— о степени сложности смеси, о распределении атомов фтора между срединными и концевыми группами, о наличии двойных связей и т. д.*. Что касается однозначных выводов о строении отдельных веществ и об их относительном содержании в смеси, то они пока не представляются возможными.

Спектры некоторых жидких фторсодержащих полимеров. Были исследованы также две серии полимерных образцов с различными средними молекулярными весами (вещества №№ 37—51 на рис. 2). Первая серия имеет общую формулу X—$(CF_2$—$CClF)_n$—Y с атомами галоидов на концах цепи (X, Y = Cl,F). Кроме того, в одном из образцов концевые атомы частично замещены карбоксильными группами. Во всех случаях, кроме одного (№ 40), не исключено некоторое количество двойных связей. Вторая серия предположительно образована целиком фторированными цепями, содержащими по одной двойной связи на каждую молекулу.

Интерпретация спектров первой серии в общем не представляет труда. Наиболее интенсивные линии $\xi \approx 53{,}3 \cdot 10^{-5}$ и $55{,}5 \cdot 10^{-5}$ обусловлены, соответственно, срединными группами — CF_2 — и — CClF —, а линии в диапазоне $(49{,}0 - 51{,}2) \cdot 10^{-5}$ концевыми группами (по-видимому,—$CClF_2$ и — CF_3). Отсутствие третьей линии, которую можно было бы приписать группе—CCl_2F, по-видимому,

* Отметим, например, ярко выраженные различия между спектрами образцов №№ 33 и 34. Можно утверждать, что, несмотря на совпадение указанного на рис. 2 среднего состава, эти образцы имеют между собой мало общего.

объясняется ее малой интенсивностью или случайным совпадением частот.

Отметим, что распределение атомов фтора между концевыми и срединными группами, подсчитанное из суммарных интенсивностей спектральных компонент в том и другом диапазоне, находится в удовлетворительном количественном согласии с вычисленным из молекулярного веса в предположении неразветвленных углеродных цепей (т. е. наличия двух концевых групп в каждой молекуле). Не исключено, что при дальнейшей разработке методика ЯМР позволит с довольно высокой чувствительностью определять наличие или отсутствие разветвленности и в образцах с большим молекулярным весом.

Анализ спектров второй серии полимеров (№№ 42—51) более труден. В диапазоне $(54{,}0 \div 56{,}6) \cdot 10^{-5}$ линия, обусловленная группой $-CF_2-$, имеет уже упоминавшиеся выше боковые сателлиты, происхождение которых остается неясным. Компоненты резонанса $\xi \approx 48{,}7 \cdot 10^{-5}$ и $(50{,}1 \div 50{,}9) \cdot 10^{-5}$ можно пытаться приписать группам $-CF_3$ и $=CF_2$; однако объяснение ярко выраженного перераспределения их интенсивностей по мере возрастания молекулярного веса образца пока наталкивается на трудности. Работа с этими и родственными им образцами будет продолжена.

Многие вещества, спектры которых представлены на рис. 2, имеют линии в диапазоне $(58 \div 63)\ 10^{-5}$, обусловленные, очевидно, группой $-CF=$. При рассмотрении числа линий в этой области нужно иметь в виду возможную неэквивалентность цис- и трансположений, аналогичную той, которая надежно установлена для концевых групп (см. раздел 1 настоящей статьи).

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Радиотехника и электроника, **1**, 882 (1956).
2. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, Львов, 1956.
3. П. М. Бородин, Диссертация, Ленинград (1955).
4. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Отчет, направленный государственному институту прикладной химии, Ленинград (1956).
5. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Изв. высш. уч. зав.—Радиофизика, **1**, 3, 37 (1958).
6. W. C. Dickinson, Phys. Rev., **77**, 736 (1950).
7. H. S. Gutowsky, C. J. Hoffman, Phys. Rev., **80**, 110 (1950).
8. L. H. Meyer, H. S. Gutowsky, J. Phys. Chem., **57**, 481 (1953).
9. H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, D. W. Mc Call, J. Phys. Chem., **23**, 982 (1955).
10. W. D. Phillips, J. Phys. Chem., **23**, 1363 (1955).

Исследовательский физический институт
при Ленинградском университете

Поступила в редакцию
26 ноября 1957 г.