

# 具有 $\text{CF}_2=\text{CF}$ 结构的化合物中 $^{19}\text{F}$ NMR 化学位移的计算

李燕<sup>①a, b, c</sup> 李临生<sup>b, c</sup> 兰云军<sup>c</sup> 王春林<sup>d</sup>

a(陇东学院化学化工学院 甘肃省庆阳市西峰区南大街 137 号 745000)

b(陕西科技大学应用化学研究所 西安市 710021)

c(温州大学浙江省皮革重点实验室 浙江省温州市 325027)

d(陇东学院科技处 甘肃省庆阳市 745000)

**摘 要** 系统总结和分析前人对  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移研究成果的基础上, 对  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移的规律进行研究, 最终确定用回归分析中的最小二乘法来确定计算  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移的公式, 并用  $F$  检验法对所得计算公式进行检验, 给出了具有  $\text{CF}_2=\text{CF}$  结构的化合物中  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移的计算公式  $\delta_{\text{cal}} = B + \Delta\alpha + \Delta\beta$ , 该公式的置信度为 95%, 计算值与实验值的平均偏差为 0.165 ppm, 计算值与实验值的标准偏差为 0.610 ppm。

**关键词** 核磁共振; 化学位移; 计算公式; 置信度

中图分类号: O657.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-1820-04

## 1 引言

氟只有一种天然同位素  $^{19}\text{F}$ , 在质谱分析中没有同位素峰, 红外光谱对氟也不灵敏, 所以  $^{19}\text{F}$  NMR 核磁共振谱往往是分析有机氟最重要的手段。对  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 光谱目前无论在理论上还是在实验上, 都已进行过广泛而深入的研究, 提出了一系列估算化学位移的经验公式。这些公式在谱线的指派、分子结构的测定等方面起到了重要作用, 但是, 对  $^{19}\text{F}$  NMR 光谱的研究报道则较少, 本文旨在研究、总结前人研究成果的基础上, 提出具有  $\text{CF}_2=\text{CF}$  结构的化合物中  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移的经验公式。

## 2 结果

通过对 16 种取代基的 16 种具有  $\text{CF}_2=\text{CF}$  结构的化合物的 48 个  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移的实验数据作统计分析, 计算具有  $\text{CF}_2=\text{CF}$  结构的化合物中  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移的公式(1)<sup>[1]</sup>为:

$$\delta_{\text{cal}} = B + \Delta\alpha + \Delta\beta \quad (1)$$

式中:  $\delta_{\text{cal}}$ ——具有  $\text{CF}_2=\text{CF}$  结构的化合物  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移的计算值, ppm;  $B$ ——基值, ppm, 见表 1;  $\Delta\alpha$  和  $\Delta\beta$ ——分别为  $\alpha$ -和  $\beta$ -位取代基的影响值, 见表 2。

以 16 种具有  $\text{CF}_2=\text{CF}$  结构的化合物的 48 个  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移数据为样本点对公式(1)作检验<sup>[2, 3]</sup>, 公式(1)的置信度为 95%, 计算值与实验值的平均偏差为 0.165 ppm, 计算值与实验值的标准偏差为 0.610 ppm。其中计算误差  $\Delta\delta \leq 0.5$  ppm 的  $^{19}\text{F}$  NMR 化学位移数据有 40 个(占总数的

① 联系人, 手机: (0) 15193673263; E-mail: li7yan77@163.com

作者简介: 李燕(1977—), 女, 甘肃省庆阳市人, 讲师, 硕士, 主要从事有机化学专业工作。

收稿日期: 2010-10-21; 接受日期: 2010-11-22

83.3%),  $\Delta\delta\leq 1.0\text{ ppm}$  的<sup>19</sup>F NMR 化学位移数据有 43 个(占总数的 89.6%),  $\Delta\delta\leq 2.0\text{ ppm}$  的<sup>19</sup>F NMR 化学位移数据有 45 个(占总数的 93.8%),  $\Delta\delta\leq 3.0\text{ ppm}$  的<sup>19</sup>F NMR 化学位移数据有 46 个(占总数的 95.8%), 由于<sup>19</sup>F NMR 的谱宽很大( $\delta 1000\text{ ppm}$  以上)<sup>[4]</sup>, 因此, <sup>19</sup>F NMR 化学位移实测值本身相差  $\Delta\delta\leq 3.0\text{ ppm}$ , 这在实验中是被允许的, 公式(1)中约有 95.8% 的<sup>19</sup>F NMR 化学位移计算值的计算误差在  $\Delta\delta\leq 3.0\text{ ppm}$  的范围内, 这说明公式(1)基本能够准确的计算具有 CF<sub>2</sub>= CF 结构的化合物<sup>19</sup>F NMR 的化学位移。

表 1 CF<sub>2</sub>= CF 不同位置氟原子的基值

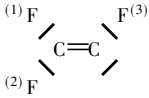
|                                                                                  |         |         |         |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
|  | (1) F   | (2) F   | (3) F   |
| B(ppm)                                                                           | - 103.0 | - 127.0 | - 185.0 |

表 2 计算具有 CF<sub>2</sub>= CF 结构的化合物中<sup>19</sup>F NMR 化学位移时采用的取代基参数

| 取代基                             | 取代基参数(ppm)           |                                        |                                 |
|---------------------------------|----------------------|----------------------------------------|---------------------------------|
|                                 | $\Delta\alpha^{(1)}$ | $[\text{tran}^{(2)}]\Delta\beta^{(3)}$ | $[\text{cis}^{(4)}]\Delta\beta$ |
| - CF <sub>3</sub>               | - 10.0               | 7.0                                    | 18.0                            |
| - CF <sub>2</sub>               | - 6.0                | 7.0                                    | 20.0                            |
| - F                             | 50.0                 | - 32.0                                 | - 8.0                           |
| - Cl                            | 40.0                 | - 2.0                                  | 6.0                             |
| - Br                            | 40.0                 | 5.0                                    | 9.0                             |
| - I                             | — <sup>(5)</sup>     | —                                      | 16.0                            |
| = C                             | —                    | 7.0                                    | 7.0                             |
| - C(O)F                         | - 2.0                | 25.0                                   | 38.0                            |
| - CF                            | 1.0                  | 7.0                                    | 20.0                            |
| - CN                            | - 6.0                | 23.0                                   | 23.0                            |
| - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | - 7.0                | 70                                     | 20.0                            |
| - Sn                            | - 8.0                | 15.0                                   | 4.0                             |
| - SO <sub>2</sub> F             | 13.0                 | 24.0                                   | 37.0                            |
| - SF <sub>5</sub>               | 21.8                 | 2.6                                    | 27.1                            |
| - Pt                            | 30.0                 | 3.0                                    | 0.0                             |
| - BX <sub>2</sub>               | - 11.5               | 31.0                                   | 41.5                            |

注: (1)  $\Delta\alpha$  表示直接与待计算 CF- 相连的取代基的影响参数; (2) “*tran*”表示与待测氟原子反位; (3)  $\Delta\beta$  表示与待计算 CF- 的  $\alpha$ -C 相连的取代基的影响参数; (4) “*cis*”表示与待测氟原子顺位; (5) “—”表示目前尚不能确定的取代基参数。

3 讨论

按照取代基所连的数目不同, 分别对不同类型的取代具有 CF<sub>2</sub>= CF 结构的化合物<sup>19</sup>F NMR 化学位移计算公式进行了总结<sup>[5]</sup>, 对所得的结果进行比较分析, 可得到如下结论:

- ① 具有 CF<sub>2</sub>= CF 结构的化合物取代基对待测<sup>(1)</sup>F 和<sup>(2)</sup>F 两种氟原子的化学位移影响符合如下基本规律: 其中, 羟基、甲氧基和烷基等取代基使得待测氟原子上电子云密度增大, 屏蔽作用增强, 化学位移向高场移动; 羧基等吸电子取代基使得待测氟原子上电子云密度减少, 去屏蔽作用增强, 化学位移向低场移动, 见表 3。
- ② <sup>(3)</sup>F 中氟原子不仅要考虑以上因素, 而且要考虑空间效应, 由于取代基与<sup>(3)</sup>F 中氟原子距离较近, 所以对较大的基团来说, 氟原子电子云的密度会增大, 化学位移向高场移动, 见表 4。
- ③ 由于碳碳双键的  $\pi$  键不能自由旋转, 所以取代基对<sup>(2)</sup>F 原子的影响比对<sup>(1)</sup>F 原子的影响大, 见表 5。

表 3 给电子基和吸电子基对氟化学位移的影响

| 化合物                                                                                                                                                                           | $\delta$ (ppm)                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div><div><div><div><sup>(1)</sup>F</div><div>C=C</div><div>F</div></div><div><div><sup>(2)</sup>F</div><div>CN</div></div></div></div>                                       | (1) - 80.0 <sup>b</sup><br>(2) - 104.0 <sup>b</sup>                                                                                                   |
| <div><div><div><div><sup>(1)</sup>F</div><div>C=C</div><div>F<sup>(3)</sup></div></div><div><div><sup>(2)</sup>F</div><div>Cl</div></div></div></div>                         | (1) - 105.0 <sup>a</sup> / - 105.0 <sup>b</sup><br>(2) - 121.0 <sup>a</sup> / - 121.0 <sup>b</sup><br>(3) - 145.0 <sup>a</sup> / - 145.0 <sup>b</sup> |
| <div><div><div><div><sup>(1)</sup>F</div><div>C=C</div><div>F<sup>(3)</sup></div></div><div><div><sup>(2)</sup>F</div><div>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></div></div></div></div> | (1) - 96.4 <sup>a2</sup><br>(2) - 112.7 <sup>a2</sup><br>(3) - 171.0 <sup>a2</sup>                                                                    |

注: *a*——CFCl<sub>3</sub>; *a2*——CFCl<sub>3</sub>/CFCl<sub>3</sub>; *b*——TFA。

表 4 不同取代基对<sup>(3)</sup>F 氟化学位移的影响

| 化合物                                                                                                                                                                           | $\delta$ (ppm)                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div><div><div><div><sup>(1)</sup>F</div><div>C=C</div><div>F(3)</div></div><div><div><sup>(2)</sup>F</div><div>CN</div></div></div></div>                                    | (1) - 80.0 <sup>b</sup><br>(2) - 104.0 <sup>b</sup><br>(3) - 191.0 <sup>b</sup>                                                                       |
| <div><div><div><div><sup>(1)</sup>F</div><div>C=C</div><div>F<sup>(3)</sup></div></div><div><div><sup>(2)</sup>F</div><div>Cl</div></div></div></div>                         | (1) - 105.0 <sup>a</sup> / - 105.0 <sup>b</sup><br>(2) - 121.0 <sup>a</sup> / - 121.0 <sup>b</sup><br>(3) - 145.0 <sup>a</sup> / - 145.0 <sup>b</sup> |
| <div><div><div><div><sup>(1)</sup>F</div><div>C=C</div><div>F<sup>(3)</sup></div></div><div><div><sup>(2)</sup>F</div><div>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></div></div></div></div> | (1) - 96.4 <sup>a2</sup><br>(2) - 112.7 <sup>a2</sup><br>(3) - 171.0 <sup>a2</sup>                                                                    |

注: *a*——CFCl<sub>3</sub>; *a2*——CFCl<sub>3</sub>/CFCl<sub>3</sub>; *b*——TFA。

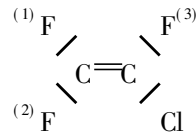
表 5 同一取代基不同位置对氟化学位移的影响

| 化合物                                                                                                                                                  | $\delta$ (ppm)                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div><div><div><div><sup>(1)</sup>F</div><div>C=C</div><div>F</div></div><div><div><sup>(2)</sup>F</div><div>Br</div></div></div></div>              | (1) - 96.4 <sup>a</sup> / - 98.0 <sup>b</sup><br>(2) - 116.8 <sup>a</sup> / - 118.0 <sup>b</sup> |
| <div><div><div><div><sup>(1)</sup>F</div><div>C=C</div><div>F</div></div><div><div><sup>(2)</sup>F</div><div>SO<sub>2</sub>F</div></div></div></div> | (1) - 79.0 <sup>b</sup><br>(2) - 90.0 <sup>b</sup>                                               |

注: *a*——CFCl<sub>3</sub>; *b*——TFA。

下面举例说明对公式(1)的应用:

例:



<sup>(1)</sup>F:  $\delta_{\text{cal}} = -103.0 + \Delta\beta(-\text{Cl})(\text{tran})$   
 $= -103.0 - 2.0 = -105.0\text{ppm}$ (文献值- 105.0ppm)

<sup>(2)</sup>F:  $\delta_{\text{cal}} = -127.0 + \Delta\beta(-\text{Cl})(\text{cis})$   
 $= -127.0 + 6.0 = -121.0\text{ppm}$ (文献值- 121.0ppm)

$$^{(3)}\text{F}: \delta_{\text{cal}} = -185.0 + \Delta\alpha(-\text{Cl}) \\ = -185.0 + 40.0 = -145.0 \text{ ppm (文献值} - 145.0 \text{ ppm)}$$

## 参考文献

- [1] 李临生. 化学位移的规律和本质[J]. 波谱学杂志, 1997, 14(3): 15—18.
- [2] 李德志, 刘启海著. 计算机数值方法引论[M]. 西安: 西北大学出版社, 1993.
- [3] 赛伯著. 线性回归分析[M]. 方开泰, 张永光, 冯士雍译. 北京: 科学出版社, 1987.
- [4] Emsley J W, Phillips L. Fluorine Chemical Shifts[J]. *Prog. NMR. Spectrosc.*, 1971, 7(1): 1—515.
- [5] 李燕, 李临生, 兰云军等. <sup>19</sup>F NMR 的特点[J]. 波谱学杂志, 2007, 24(3): 353—364.

## The Calculation of <sup>19</sup>F NMR Chemical Shifts of CF<sub>2</sub>=CF Compounds

LI Yan<sup>a, h, c</sup> LI Lin-Sheng<sup>h, c</sup> LAN Yun-Jun<sup>c</sup> WANG Chun-Lin<sup>d</sup>

*a( College of Chemistry and Chemical Engineering, Longdong University, Qingyang, Gansu 745000, P. R. China)*

*b( Institute of Applied Chemistry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, P. R. China)*

*c( Key Laboratory of Leather, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325027, P. R. China)*

*d( College of Science and Technology, Longdong University, Qingyang 745000, China)*

**Abstract** Based on the systematical summarization and analysis of research on results of <sup>19</sup>F NMR chemical shift, the rules of <sup>19</sup>F NMR chemical shifts were investigated, and the least square method in regression analysis was used to calculate the formula of the <sup>19</sup>F NMR chemical shifts. The obtained formula was tasted by *F* test method. It was summarized as follows: calculation formula was  $\delta_{\text{cal}} = B + \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\gamma$  for containing CF<sub>2</sub>=CF compounds, and the confidence limit of this formula was 95%, and average deviation and standard deviation respectively were 0.165ppm and 0.610ppm between calculation value and experiment value.

**Key words** NMR; Chemical Shifts; Formula; Confidence Limit

## 作者联系人不得是“挂名”的, 其地址不得省略

作者联系人及其地址不得是“挂名”的、“摆设”的, 因为这不仅有作假之嫌, 而且容易造成错误和邮件丢失。联系人地址必须正确、真实、详细地写在论文中相应位置, 写在论文外无效。

某作者联系人只告诉了编辑部他单位所在的城市, 未告知街道名称和门牌号数。确实, 他单位是该城市鼎鼎有名的大单位, 所以编辑部发给他的信每次都能收到, 但是后来给他寄样刊时, 印刷品却被退回了, 邮局在上盖了个戳: 地址不详, 退! 可见, 虽然你单位大名鼎鼎, 但还并不是邮局人人皆知。“退”! 还是一个好运。因为你遇上一个邮局负责任的人, 他毕竟还要花费人力物力来“退”! 也好让人清楚“退”的缘故。若碰上一个不负责任的, 将邮件丢进了垃圾箱。没有收到邮件, 作者就质问编辑部, 我们冤不冤?

有的作者联系人地址只写上他单位的大名, 好像他在单位是大名鼎鼎、人人皆知的。这种邮件, 单位的收发室, 也通常予以退回, 甚至丢进垃圾箱或集中卖废纸。所以, 请作者联系人勿将你单位的详细地址(县、区、街道名称, 门牌号)和你自己的详细地址(院、部、系、室、组)省略——举手之劳, 何乐不为?

以上意见也是邮局对我们的要求。

光谱实验室编辑部