

## Влияние положительного заряда на параметры спектров ЯМР моно- и дипротонированных форм 4-диметиламинопиридина

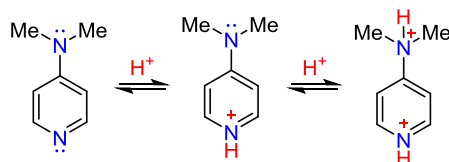
Александр М. Генаев<sup>1</sup>, Георгий Е. Сальников<sup>1</sup>, Константин Ю. Колтунов<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия  
e-mail: genaev@nioch.nsc.ru, sge@nmr.nioch.nsc.ru

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Россия; e-mail: koltunov@catalysis.ru

<sup>3</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия

Поступило 24.04.2020  
Принято 11.05.2020



На примере 4-диметиламинопиридина и некоторых его производных, взятых в качестве модельных азотистых гетероциклов с несколькими основными центрами, изучена корреляция параметров спектров ЯМР с направлением (региоселективностью) и кратностью протонирования этих соединений в кислотных системах  $\text{CF}_3\text{COOH-CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TfOH-CD}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ . Установленные зависимости спектральных характеристик от значения внесенного положительного заряда будут полезны при изучении реакционной способности аналогичных гетероциклических систем в присутствии кислотных агентов.

**Ключевые слова:** ДМАП, суперкислоты, квантово-химические расчеты, *N*-протонирование, симуляция спектров ЯМР, ЯМР.

Высокая основность атома азота определяет реакционную способность *N*-гетероциклических соединений ряда пиридина в среде протонных кислот и суперкислот.<sup>1,2</sup> Метод ЯМР, наряду с теоретическими расчетами, занимает ведущее место в изучении строения и реакционной способности соответствующих протонированных форм.<sup>3</sup> В представленном исследовании на примере 4-диметиламинопиридина (ДМАП) и его производных, взятых в качестве модельных соединений с двумя и более основными центрами, изучено влияние внесенного положительного заряда на параметры спектров ЯМР, которые могут однозначно свидетельствовать о направлении и кратности протонирования предшественников в (супер)кислотах. Установленные корреляции будут полезны при изучении химических свойств аналогичных гетероциклических систем в различных электрофильных средах.

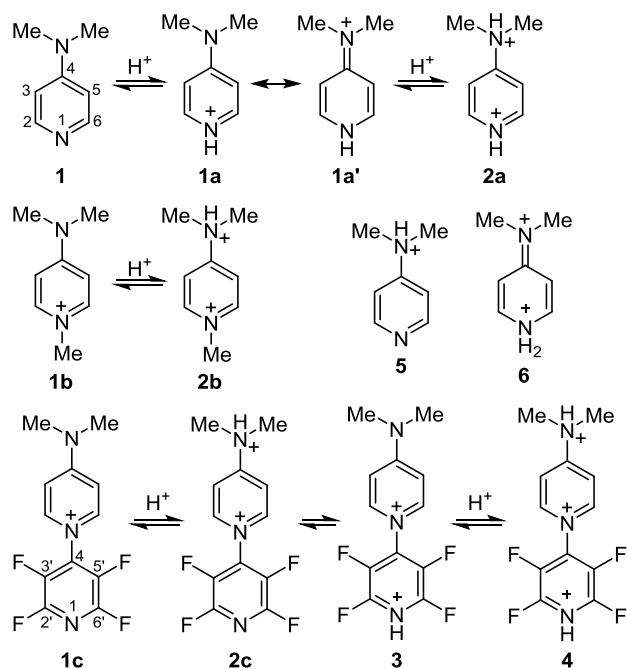
Хорошо известны отличия параметров спектров ЯМР пиридина и его производных от параметров соответствующих негетероциклических аналогов.<sup>4,5</sup> Такие важные и легко детектируемые особенности, как слабopольный химический сдвиг  $\delta_{\text{H-2}}$ , уменьшенная константа спин-спинового взаимодействия (КССВ)

<sup>3</sup> $J_{\text{H-2,H-3}}$  и увеличенная КССВ <sup>1</sup> $J_{\text{C-2,H-2}}$ , существенно облегчают идентификацию пиридинового фрагмента в спектрах ЯМР. Считается, что спектральные особенности пиридина в основном обусловлены наличием неподеленной электронной пары на атоме азота. Ее блокировка путем протонирования приводит к тому, что параметры ЯМР становятся сходными с "бензольными".<sup>6,7</sup> При *N*-протонировании на спектры также оказывают влияние увеличение электроотрицательности атома азота и появление на пиридиновом фрагменте избыточного положительного заряда.<sup>8</sup> Последний фактор, насколько нам известно, систематически не изучался.

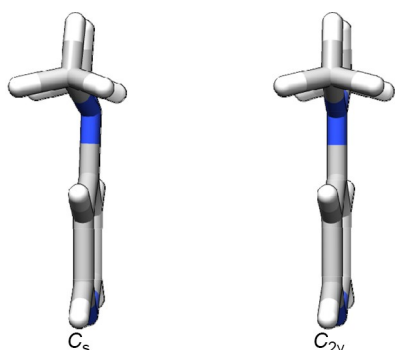
Для молекулы ДМАП (**1**), содержащей два атома азота, возможно как *N*-моно-, так и *N,N'*-дипротонирование и, таким образом, существенное варьирование заряда на пиридиновом остоле.<sup>9</sup> Благодаря значительному отличию значений  $\text{pK}_a$  9.70 и –9.28, отвечающих генерированию соответственно монокатионной и дикатионной форм **1a** и **2a**,<sup>9</sup> следует ожидать, что исчерпывающее селективное монопротонирование ДМАП (**1**) может происходить в кислотах средней силы, тогда как дипротонирование – в избытке

суперкислоты (схема 1). Более тонкая регулировка заряда на пиридиновом остоле может достигаться варьированием заместителей на заряженном атоме N-1 в пиридиновых катионах, таких как **1b,c**, задействованных в настоящей работе.

**Схема 1.** Возможные пути протонирования ДМАП (**1**) и катионов **1b,c**



Согласно данным рентгеноструктурного анализа, группа NMe<sub>2</sub> в молекуле **1** имеет планарное строение,<sup>10</sup> что не согласуется с имеющимися в литературе расчетными данными методами HF и DFT/B3LYP для газовой фазы.<sup>11</sup> Согласно нашим расчетам, метод DFT/PBE прогнозирует планарную структуру фрагмента NMe<sub>2</sub> (симметрия молекулы C<sub>2v</sub>), тогда как метод giMP2 – заметное отклонение от планарности (симметрия C<sub>s</sub>). Поэтому мы использовали более надежный метод расчета CCSD(T), считающийся "золотым стандартом" квантовой химии. Согласно методу CCSD(T), в газовой фазе структура симметрии C<sub>s</sub> всего лишь на 0.44 ккал/моль более стабильна, чем структура C<sub>2v</sub> (рис. 1).



**Рисунок 1.** Геометрия нейтральной молекулы ДМАП (**1**), согласно расчетам giMP2 и DFT/PBE.

В отличие от нейтральной молекулы, в протонированном соединении **1**, как по расчетным, так и по рентгеноструктурным данным, группа NMe<sub>2</sub> планарна,<sup>12</sup> что, очевидно, обусловлено значительным вкладом резонансной структуры **1a'**, в которой атом азота в положении 4 имеет гибридизацию sp<sup>2</sup>.

Данные о количественном составе изученных нами растворов соединения **1**, а также солей **1b,c** в кислотных системах CF<sub>3</sub>COOH–CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TfOH–CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и FSO<sub>3</sub>H–SbF<sub>5</sub> и выводы о продуктах их протонирования суммированы в табл. 1. Параметры спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F полученных растворов приведены в табл. 2–4 (в соответствии с нумерацией табл. 1).

Добавление ~0.3 моль экв. TfOH к 0.4 М раствору ДМАП (**1**) в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (табл. 1, образец 2) приводит к смещению сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, что вызвано частичным вкладом структуры **1a** в усредненные химические сдвиги. При добавлении 1 экв. TfOH образуется объемный осадок, не позволяющий записать спектры. В присутствии 2.8 экв. кислоты осадок растворяется (табл. 1, образец 3), но при этом возможно генерирование как моно-, так и дипротонированной формы. Тем не менее в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C образовавшегося раствора химические сдвиги оказались очень близки к вычисленным для монокатиона **1a**, исходя из спектров непротонированного и частично монопротонированного соединения **1** по формуле  $\delta_1 = (\delta - \delta_0)/\alpha + \delta_0$ , где  $\delta$ ,  $\delta_0$  и  $\delta_1$  – химические сдвиги частично протонированной, непротонированной и монопротонированной форм **1**, а  $\alpha$  – это доля монопротонированной формы **1a**, принятая равной 0.3. Следовательно, при сравнительно небольшом избытке TfOH образуется только монокатион **1a**.

Направление монопротонирования ДМАП (**1**) однозначно доказывается данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H. О протонировании по одному из атомов азота свидетельствует форма сигнала и химический сдвиг присоединенного протона – уширенный триплет в области

**Таблица 1.** Состав образцов для записи спектров ЯМР

Образец	Субстрат (мг)	Кислота (мл)	Растворитель (мл)	Ионная форма
1	<b>1</b> (25)	–	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.5)	<b>1</b>
2	<b>1</b> (25)	TfOH (0.006)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.5)	<b>1, 1a</b>
3	<b>1</b> (25)	TfOH (0.05)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.5)	<b>1a</b>
4	<b>1</b> (25)	TfOH (0.4)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.1)	<b>2a</b>
5	<b>1</b> (25)	FSO <sub>3</sub> H–SbF <sub>5</sub> (0.5)	–	<b>2a</b>
6	<b>1</b> (25)	CF <sub>3</sub> COOH (0.4)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.1)	<b>1a</b>
7	<b>1b</b> ·Γ (50)	–	D <sub>2</sub> O (0.5)	<b>1b</b>
8	<b>1b</b> ·Γ (50)	TfOH (0.4)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.1)	<b>2b</b>
9	<b>1c</b> ·F <sup>–</sup> (15)	–	D <sub>2</sub> O (0.5)	<b>1c</b>
10	<b>1c</b> ·F <sup>–</sup> (50)	CF <sub>3</sub> COOH (0.4)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.1)	<b>1c</b>
11	<b>1c</b> ·F <sup>–</sup> (50)	FSO <sub>3</sub> H–SbF <sub>5</sub> (0.5)	–	<b>4</b>

**Таблица 2.** Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  растворов соединений **1**, **1a–c**

Образец*	Химические сдвиги $\delta_{\text{H}}$ , м. д.					$J$ , Гц						
	H-2,6	H-3,5	CH <sub>3</sub>	NH	Прочие	$^3J_{\text{H-2,H-3}}$	$^4J_{\text{H-3,H-5}}$	$^4J_{\text{H-2,H-6}}$	$^5J_{\text{H-2,H-5}}$	$^3J_{\text{NH,H-2}}$	$^4J_{\text{NH,H-3}}$	Прочие
1	8.17	6.49	2.97			6.0	3.0	0.3	0.5			
2	8.12	6.62	3.07	15.7**								
3	8.00	6.87	3.25	10.97		7.4	2.8	1.5	0.4	6.0	1.4	$^1J_{(^1\text{H},^{14}\text{N})}$ 50
4	9.16	8.44	3.65	13.17, 9.16		6.6	2.7	1.2	0.6	6.8	1.1	
5	9.15	8.42	3.74	12.6, 8.2**		7.4	2.6	1.5	0.0			$^3J_{\text{HNMe}}$ 5.1
6	8.09	6.98	3.39	11.1**		7.4	2.8	1.6	0.4	6.0	1.3	
7	7.94	6.84	3.17		$\delta_{\text{Me}}$ 3.89	7.5	3.1	2.1	0.3			
8	9.02	8.35	3.62	9.1**	$\delta_{\text{Me}}$ 4.59							
9	8.17	7.15	3.38			7.9	3.0	2.2	0.2			$^5J_{\text{H-2,F-3}}$ 1.5
10	8.09	7.20	3.51									
11	9.42	8.88	3.88	8.53								$^3J_{\text{HNMe}}$ 5.0

\* Номера и состав образцов согласно табл. 1.

\*\* Уширенные сигналы.

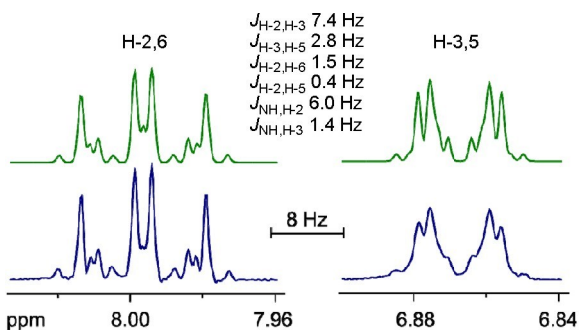
**Таблица 3.** Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов соединений **1**, **1a–c**

Образец*	Химические сдвиги $\delta_{\text{C}}$ , м. д.				$J$ , Гц		
	C-2,6	C-3,5	C-4	CH <sub>3</sub>	$^1J_{\text{C-2,H}}$	$^1J_{\text{C-3,H}}$	$^1J_{\text{C,H(Me)}}$
1	149.5	106.3	154.0	38.6	174	160	136
2	145.7	106.5	155.2	39.0	177	163	137
3	138.6	107.7	157.4	40.3	186	170	140.2
4	146.7	122.4	157.3	48.9	199	178	148.5
5	146.2	121.3	156.5	48.4	201	179	149
6	139.3	108.0	159.0	40.2	186	170	140
7**	142.3	107.6	156.2	39.6	185	170	139.4
8***	149.8	122.5	155.3	48.8	196	177	148.5
9	141.0	108.2	157.1	40.3			141
10	141.9	109.3	158.3	41.0	189	173	141
11	150.0	124.2	159.6	48.5	204	182	150

\* Номера и состав образцов согласно табл. 1.

\*\*  $\delta_{1-\text{Me}}$  44.4 м. д.,  $^1J_{\text{CH}(1-\text{Me})}$  = 143 Гц.\*\*\*  $\delta_{1-\text{Me}}$  50.4 м. д.,  $^1J_{\text{CH}(1-\text{Me})}$  = 148 Гц.

11.0 м. д. с интегральной интенсивностью 1Н и константой  $^1J(^1\text{H},^{14}\text{N})$  около 50 Гц. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается также КССВ 6 Гц, что соответствует ожидаемому значению вицинальной константы  $J_{\text{NH,H-2}}$  катиона **1a** (рис. 2).

**Рисунок 2.** Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  образца **3** из табл. 1 (внизу) и симулированного спектра катиона **1a** (вверху, спиновая система AA'BB'C).**Таблица 4.** Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  тетрафторпиридинового фрагмента катиона **1c**\*

Образец*	Химические сдвиги $\delta_{\text{C}}$ и $\delta_{\text{F}}$ , м. д.					$J$ , Гц	
	C-2',6'	C-3',5'	C-4'	F-2',6'	F-3',5'	$^1J_{\text{C-2',F-2'}}$	$^1J_{\text{C-3',F-3'}}$
9	143.9	137.4	131.1	-87.8	-149.0	245	265
10	145.3	138.1	131.5	-86.3	-149.9	250	268.5
11	145.5	139.3	137.1	-86.7	-136.1	306	281

\* Номера и состав образцов согласно табл. 1.

Следует отметить, что протонирование ДМАП (**1**) по атому азота группы  $\text{NMe}_2$  с образованием структуры **5** можно отвергнуть, поскольку значение КССВ  $^5J_{\text{NH,H-2}} = 6$  Гц крайне маловероятно.

Протонирование ДМАП (**1**) по атому N-1 согласуется также с результатами квантово-химических расчетов. Расчет методом DFT/PBE/L22 показывает, что катион **1a** значительно (на 30.6 ккал/моль) стабильнее структуры **5** и тем более изомерных C-протонированных форм. При этом расчетные химические сдвиги монокациона **1a** в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  намного лучше согласуются с экспериментальными (табл. 5, рис. S1 в сопроводительных материалах).

Дальнейшее увеличение содержания TfOH в смеси **1**-TfOH- $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  приводит к расслаиванию кислотной системы. Однако гомогенность достигается при мольном соотношении **1**:TfOH = 1:22 (табл. 1, образец 4).

**Таблица 5.** Расчетные химические сдвиги соединения **1** и его протонированных форм ( $\delta$ , м. д.), полученные методом PBE/L22//PBE/L1

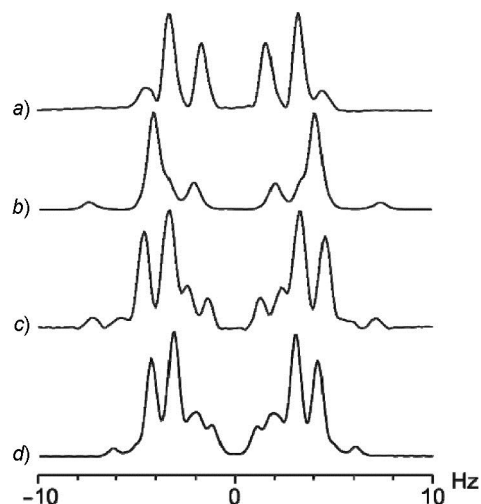
Соединение	H-2	H-3	CH <sub>3</sub>	C-2	C-3	C-4	CH <sub>3</sub>
<b>1</b>	8.40	6.38	3.05	150.3	104.7	149.4	36.4
<b>1a</b>	7.78	7.01	3.43	135.6	110.2	153.3	40.0
<b>5</b>	9.24	8.38	3.87	149.1	124.3	161.3	51.0
<b>2a</b>	9.57	7.18	3.43	158.6	109.7	148.6	47.3
<b>6</b>	7.77	8.13	4.37	139.1	126.8	153.3	49.7

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  такого раствора появляется новый уширенный сигнал при 9.16 м. д. интенсивностью 1H. Химические сдвиги атомов углерода и связанных с ними протонов соответствуют рассчитанным для дипротонированной формы **2a** и не согласуются с альтернативной формой **6** (схема 1, рис. S1). Генерирование дикациона **6**, как и протонирование монокатиона **1** по атомам C-2 и C-3 можно также отвергнуть на основании данных спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , в котором присутствуют два широких слабополюсных сигнала интенсивностью 1H каждый, относящиеся к протонам, связанным с разными атомами азота. Отметим также, что, согласно расчетам методом DFT/PBE/L22, дикацион **6** на 32.0 ккал/моль менее стабилен по сравнению с наблюдаемым изомером **2a**.

В более сильной кислоте  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$  (1:1 моль/моль) положение сигналов в спектрах ЯМР существенно не изменяется, что указывает на генерирование дикациона **2a** и отсутствие дополнительного протонирования в этой среде. Однако сигнал метильных групп заряженного фрагмента  $\text{NHMe}_2$  становится дублетным вследствие замедленного обмена протона NH с протонами среды. Отметим также, что при растворении соединения **1** в значительно более слабой  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (табл. 1, образец 6) в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  генерированного монокатиона **1a** для протона 1-NH наблюдался отдельный сигнал со спин-спиновым взаимодействием с протонами пиридинового остова, что тоже свидетельствует об отсутствии быстрого обмена со средой.

Спектры ЯМР раствора соли **1b**· $\text{I}^-$  в TfOH (табл. 1, образец 8) сходны со спектрами ДМАП (**1**) в той же среде. Это соответствует ожидаемому протонированию катиона **1b** по атому азота группы  $\text{NMe}_2$  с образованием дикациона **2b**. Примечательно, что растворение иодида **1b**· $\text{I}^-$  в TfOH сопровождается быстрым выпадением элементарного иода. Эта побочная окислительно-восстановительная реакция, в которой окислителем выступает, очевидно, TfOH не приводит к появлению дополнительных сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Спектры ЯМР растворов соли **1c**· $\text{F}^-$  в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и в  $\text{D}_2\text{O}$  почти не отличаются, что указывает на отсутствие протонирования катиона **1c** в  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Напротив, в кислотной системе  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$  происходит дипротонирование катиона **1c** с образованием трикатиона **4** (табл. 1, образец 11). На протонирование группы  $\text{NMe}_2$  указывает дублетный сигнал метильных групп в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  и уширенный септет присоединенного протона. С другой стороны, наблюдается резкое, более чем на 50 Гц, увеличение КССВ  $^1\text{J}_{\text{C}-2,\text{F}-2}$ . Примерно такое же увеличение – от 244 до 293 Гц, наблюдали ранее при N-протонировании пентафторпиридина.<sup>13</sup> Следовательно, атом азота тетрафторпиридинового фрагмента тоже подвергается протонированию в  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ . При протонировании соли **1c**· $\text{F}^-$  в кислоте промежуточной силы – TfOH – спектры ЯМР отражают сложные обменные процессы с возможным участием ионов **2c**, **3** и **4**, описание которых будет представлено в отдельной публикации.



**Рисунок 3.** Сигнал протона H-3 в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  растворов а) ДМАП (**1**) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; б) соли **1c**· $\text{F}^-$  в  $\text{D}_2\text{O}$  (похожий вид сигнала наблюдали для растворов солей **1c**· $\text{F}^-$  в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и **1b**· $\text{I}^-$  в  $\text{D}_2\text{O}$ ); в) ДМАП (**1**) в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (похожий вид сигнала наблюдали для раствора соединения **1** в TfOH (2.8 экв.)); д) ДМАП (**1**) в TfOH (22 экв.).

Для протонов H-2 и H-3 молекулы **1** характерна спиновая система AA'XX' (рис. 3a) с почти одинаковой формой A- и X-частей, вид которых в шкале герц не зависит от частоты спектрометра ЯМР благодаря значительной разнице химических сдвигов  $\delta_{\text{H}-2}$  и  $\delta_{\text{H}-3}$ . Вициальная константа  $^3\text{J}_{\text{H}-2,\text{H}-3}$ , как и в других производных пиридина,<sup>4</sup> меньше, чем у большинства ароматических соединений. Обращает на себя внимание значительная разница W-констант  $^4\text{J}_{\text{H}-2,\text{H}-6}$  и  $^4\text{J}_{\text{H}-3,\text{H}-5}$  (0.3 и 3.0 Гц соответственно), что меньше и больше типичных для ароматических соединений значений. Согласно квантово-химическим расчетам, эта разница возникает из-за различия ферми-контактных вкладов. В катионах **1b,c** вид спиновой системы AA'XX' существенно меняется (рис. 3b). Симуляция спектров показала, что это вызвано в основном увеличением констант  $^3\text{J}_{\text{H}-2,\text{H}-3}$  и  $^4\text{J}_{\text{H}-2,\text{H}-6}$  (табл. 2). Подобное изменение констант происходит и при протонировании пиридина, что связывают с исчезновением неподеленной электронной пары на атоме азота, а не с появлением положительного заряда в пиридиновом цикле.<sup>6,14</sup> В результате протонирования по атому N-1 спиновая система катиона принимает вид AA'XX'M, и в A-части, соответствующей протону H-2 (рис. 2), проявляется вициальная константа  $^3\text{J}_{\text{NH},\text{H}-2}$ , обеспечивающая триплетный вид сигнала этого протона в рутинных спектрах. Аналогично возникает W-константа  $^3\text{J}_{\text{NH},\text{H}-3}$  (1.4 Гц), существенно изменяющая тонкую структуру X-части сигнала H-3 (рис. 3c), тогда как дополнительное протонирование по группе  $\text{NMe}_2$  существенно не влияет на спиновую систему сигнала H-3 (рис. 3d).

Примечательно, что такие параметры спектра ЯМР, как химические сдвиги и КССВ  $^1\text{H}-^1\text{H}$ , не показывают корреляции с зарядом при переходе от соединения **1** к его протонированным формам **1a** и **2a** (табл. 2, 3). Вместе с тем оказалось, что в этом ряду монотонно

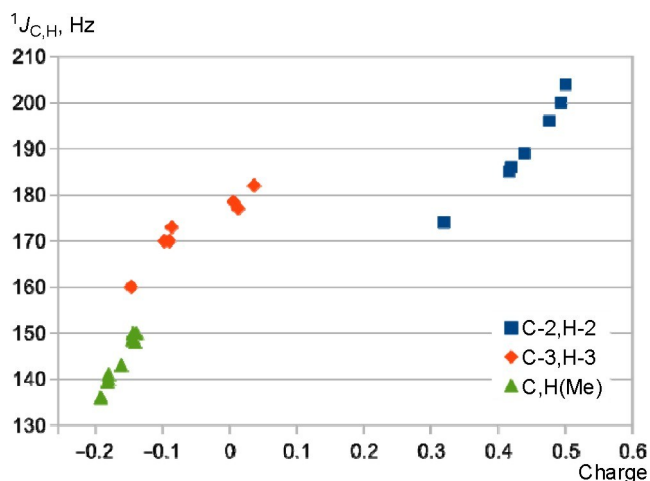


Рисунок 4. Зависимость КССВ  $^1J_{C,H}$  в структурах **1**, **1a-c**, **2a,b**, **4** от заряда на фрагменте C–H, рассчитанного методом NBO  $\text{riMP2/L1//HF/6G-31}^*$ .

возрастают константы взаимодействия  $^1J$  между атомами C и H. Поэтому мы сопоставили константы  $^1J_{C,H}$  с суммарным зарядом на соответствующих атомах углерода и водорода, рассчитанным методом NBO (рис. 4). Следует отметить, что КССВ между атомами C-2 и H-2, а также между атомами C и H метильных групп фрагмента  $\text{NMe}_2$  продемонстрировали монотонную зависимость от рассчитанных атомных зарядов во всем ряду изученных частиц.

Таким образом, в результате комбинированного исследования методом спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов установлены качественные и количественные закономерности влияния внесенного положительного заряда на параметры спектров ЯМР моно- и дипротонированных форм 4-диметиламинопиридина и его производных. Найденные закономерности могут быть полезны при дальнейших исследованиях методом ЯМР поведения азотистых гетероциклических соединений в электрофильных средах.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на спектрометрах AV-400 (400 МГц для  $^1\text{H}$  и 100 МГц для  $^{13}\text{C}$ ), AV-600 (600, 565 и 151 МГц для  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  соответственно), AV-300 (300 МГц для  $^1\text{H}$  и 282 МГц для  $^{19}\text{F}$ ), DRX-500 (500 МГц для  $^1\text{H}$  и 125 МГц для  $^{13}\text{C}$ ) фирмы Bruker. В качестве внутреннего стандарта в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  использованы остаточные сигналы протонов lock-соединения  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (5.33 м. д.). Все спектры ЯМР записаны при температуре 20–25 °С. Для растворов, в которых  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  не растворим ( $\text{D}_2\text{O}$ ) или вступает в реакции ( $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ ), в качестве внутреннего стандарта применен  $\text{Me}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  (3.20 м. д.). Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  калиброваны по процедуре  $\chi$ -ref.<sup>15</sup>

Для приготовления кислотных сред использована  $\text{HSO}_3\text{F}$  (дважды перегнана, т. кип. 158–161 °С).  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{TfOH}$  перегнаны в токе аргона.

Соединение **1** фирмы Fluka использовано без дополнительной очистки.

Соль **1b**· $\Gamma$  получена из соединения **1** и  $\text{MeI}$ .<sup>16</sup>

Соль **1c**· $\text{F}^-$  получена реакцией соединения **1** и пентафторпиридина в  $\text{EtOAc}$ .<sup>17</sup> Как и в литературной методике,<sup>17</sup> соль **1c**· $\text{F}^-$  получена с примесью неидентифицированного дизамещенного производного пентафторпиридина (~12 моль. %, данные спектроскопии ЯМР  $^{19}\text{F}$ ), присутствие которого, однако, практически не влияет на реакционную способность и спектральные характеристики основного вещества в кислотных растворах.

Квантово-химические расчеты проведены на кластере Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета. Оптимизация геометрии молекулы соединения **1** и катионов **1a-c**, **2a,b**, **3**, **4** проведена с помощью программы PRIRODA<sup>18</sup> методами DFT/PBE или  $\text{riMP2}$  с использованием базиса L1.<sup>19</sup> Химические сдвиги в спектрах ЯМР рассчитаны с помощью той же программы методом GIAO DFT/PBE/L22. КССВ вычислены методом MP2/SOPPA<sup>20</sup> (базисы  $\text{cc-pVDZ-Cs}$  для атомов углерода,  $\text{aug-cc-pVTZ-J}$  без d-функций для протонов,  $\text{cc-pVDZ}$  для атомов азота) с помощью программы Dalton.<sup>21</sup> Атомные заряды рассчитаны методом NBO<sup>22</sup> HF/6G-31\* с помощью программы GAMESS.<sup>23</sup> Расчет энергий конформаций  $C_s$  и  $C_{2v}$  соединения **1** проведены методом DLPNO-CCSD(T)/TZVP с помощью программы Orca.<sup>24</sup> Симуляция спиновых систем с итерационной подгонкой к экспериментальным спектрам ЯМР выполнена методом ANATOLIA<sup>25</sup> с помощью программы XSIM.<sup>26</sup>

Файл сопроводительных материалов, содержащий результаты квантово-химических расчетов и спектры ЯМР, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена в рамках государственных заданий № АААА-А17-117041710083-5 для Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН и № АААА-А18-118020290191-2 для Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических исследований.

#### Список литературы

- (a) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superelectrophiles and Their Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2008. (b) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Molnár, Á.; Sommer, J. *Superacid Chemistry*; Wiley: New York, 2009. (c) Vuong, H.; Stentzel, M. R.; Klumpp, D. A. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151630.
- Dyablo, O. V.; Pozharskii, A. F.; Nosacheva, E. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 1. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, *54*, 1.]
- Krivdin, L. B. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2019**, *112–113*, 103.
- Denisov, A. Y.; Mamatyuk, V. I.; Shkurko, O. P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, *20*, 771. [Химия гетероцикл. соединений **1984**, 948.]

5. Denisov, A. Y.; Mamatyuk, V. I.; Shkurko, O. P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, 20, 1000. [Химия гетероцикл. соединений **1984**, 1223.]
6. Gil, V. M. S.; Pinto, A. J. L. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 573.
7. Del Bene, J. E.; Elguero, J. *Magn. Reson. Chem.* **2006**, 44, 784.
8. Seel, H.; Guenther, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7051.
9. Forsythe, P.; Frampton, R.; Johnson, C. D.; Katritzky, A. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 671.
10. Ohms, U.; Guth, H. *Z. Kristallogr.* **1984**, 166, 213.
11. Sundaraganesan, N.; Kalaichelvan, S.; Meganathan, C.; Joshua, B. D.; Cornard, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, 71, 898.
12. Chao, M.; Schempp, E.; Rosenstein, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, 33, 1820.
13. Chambers, R. D.; Matthews, R. S.; Kenneth, W.; Musgrave, R.; Urben, P. G. *Org. Magn. Reson.* **1980**, 13, 363.
14. Sándor, P.; Radics, L. *Org. Magn. Reson.* **1980**, 14, 98.
15. (a) Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral De Menezes, S. M.; Goodfellow, R.; Granger, P. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795. (b) Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral De Menezes, S. M.; Granger, P.; Hoffman, R. E.; Zilm, K. W. *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 59.
16. Thomas, C.; Milet, A.; Peruch, F.; Bibal, B. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3491.
17. Schmidt, A.; Mordhorst, T.; Namyslo, J. C.; Telle, W. *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, 44, 679.
18. (a) Laikov, D. N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 281, 151. (b) Laikov, D. N.; Ustynyuk, Y. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, 54, 820. [Изв. АН, Сер. хим. **2005**, 804.]
19. (a) Laikov, D. N. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 416, 116. (b) Laikov, D. N. *Theor. Chem. Acc.* **2019**, 138, 40.
20. Kjær, H.; Sauer, S. P. A.; Kongsted, J. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 144106.
21. DALTON, A Molecular Electronic Structure Program, Release 2.0; 2005. <https://daltonprogram.org/>
22. (a) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066. (b) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.
23. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A., Jr. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
24. Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73.
25. Cheshkov, D. A.; Sheberstov, K. F.; Sinitsyn, D. O.; Chertkov, V. A. *Magn. Reson. Chem.* **2018**, 56, 449.
26. Marat, K. *XSIM, The University of Manitoba NMR Spectral Simulation and Analysis Package*; University of Manitoba: Winnipeg, 1996.