

УДК 547.221+541.138

ХИМИЯ

И. Н. РОЖКОВ, А. В. БУХТИАРОВ, Н. Д. КУЛЕШОВА,  
академик И. Л. КНУНЯЦ

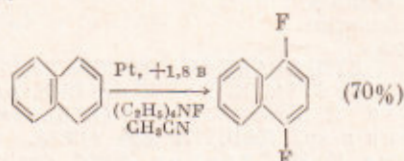
**НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ  
(АНОДНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ВОДОРОДА НА ФТОР)**

Высокое значение потенциала разряда аниона  $F^{\ominus}$  (+2,85 в для водных растворов<sup>(1)</sup>) открывает возможность для нового пути введения атома фтора в органическую молекулу. Этот путь может быть реализован в рамках электрохимического процесса при первоначальном окислении на аноде органической молекулы до катионоидной частицы и ее последующей химической реакции с анионом  $F^{\ominus}$ , находящимся в растворе.

Анодное замещение в ароматических соединениях (цианирование, метоксилирование, ацетоксилирование, бромирование) изучено на ряде примеров<sup>(2-4)</sup>. Для этих процессов характерна близость значений потенциалов окисления ароматических соединений и соответствующих анионов. В связи с этим вполне вероятным представляется радикальный механизм этих реакций, связанный с окислением анионов до радикалов  $CN^{\ominus}$ ,  $CH_3O^{\ominus}$ ,  $Br^{\ominus}$  и  $CH_3COO^{\ominus}$ , атакующих ароматическое соединение (так, например, окисление аниона  $Br^{\ominus}$  наблюдается при  $E_{1/2} +1,0$  в<sup>(5)</sup>, окисление  $CN^{\ominus}$  при +0,5 в<sup>(6)</sup>, окисление нафталина при  $E_{1/2} +1,54$  в<sup>(7)</sup>). Характерным является также получение метилнафталинов при анодном ацетоксилировании нафталина, что свидетельствует об окислении ацетат-аниона с образованием метильного радикала<sup>(8,9)</sup>.

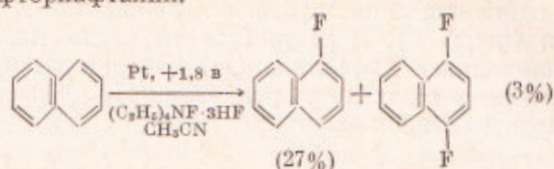
Качественно иная картина наблюдалась нами для аниона фтора. Было исследовано анодное поведение на Pt в потенциостатическом режиме некоторых ароматических соединений в растворе тетраэтиламмонийфторида в безводном ацетонитриле. Оказалось, что начало разряда фонового электролита и, следовательно, возможное окисление аниона  $F^{\ominus}$  находится в области выше +2,5 в (относительно насыщенного каломельного электрода). При добавлении к фоновому электролиту ароматического соединения, например нафталина, наблюдается четко выраженная волна окисления при существенно более низком потенциале +1,6 в. Значение потенциала этой волны соответствует хорошо известному процессу окисления нафталина на Pt на фоне перхлората в ацетонитриле<sup>(7)</sup>.

С учетом этих данных мы провели препаративный электролиз нафталина в растворе  $(C_2H_5)_4NF$  в ацетонитриле при +1,8 в, т. е. в таких условиях, когда разряд аниона фтора не происходит. Было найдено, что образование фторсодержащих продуктов в этом процессе действительно осуществляется. Ароматическая структура молекулы нафталина при этом сохраняется и происходит замещение водорода на фтор с образованием 1,4-дифторафталина.

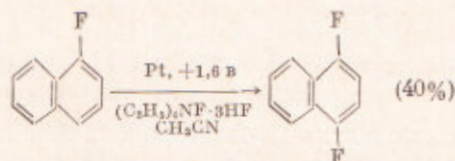


Реакция анодного замещения протекает и при использовании в качестве электролита раствора полифторгидрата тетраэтиламмонийфторида в аце-

тонитриле. Однако в этом случае наблюдается в основном монозамещение и образуется 1-фторнафталин.

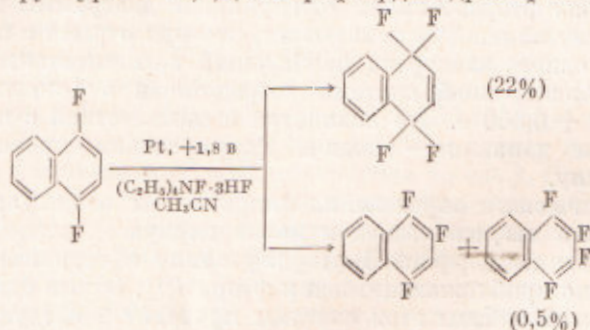


Анодное замещение водорода, очевидно, протекает последовательно с образованием сначала моно-, а затем дифторпроизводных. Это косвенно подтверждается выделением 1,4-дифторнафталина при анодном окислении 1-фторнафталина.

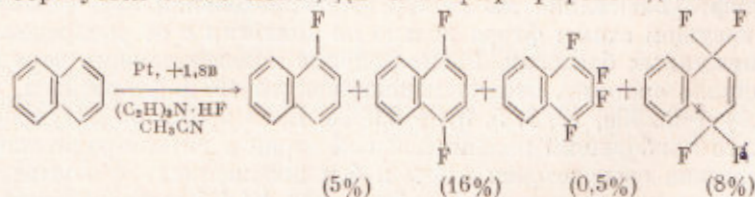


Характерной чертой анодного фторирования нафталина и 1-фторнафталина является четкая ориентация при замещении — образуются продукты фторирования только в 1- и 1,4-положение. 2-Фторнафталин, 1,2-дифторнафталин или продукты фторирования 1-фторнафталина в другое ароматическое ядро обнаружены не были.

Совершенно иная картина наблюдается при анодном фторировании 1,4-дифторнафталина. Дальнейшее фторирование также направляется в то ядро нафталина, которое уже содержит фтор в качестве заместителя. Однако замещение водорода при этом протекает в незначительной степени — образуются лишь следы три- и 1,2,3,4-тетрафторнафталина. Основное направление реакции — это «присоединение» двух атомов фтора в 1,4-положение с нарушением ароматической системы и образованием соединения с хиноидной структурой — 1,1,4,4-тетрафтордигидронафталина.



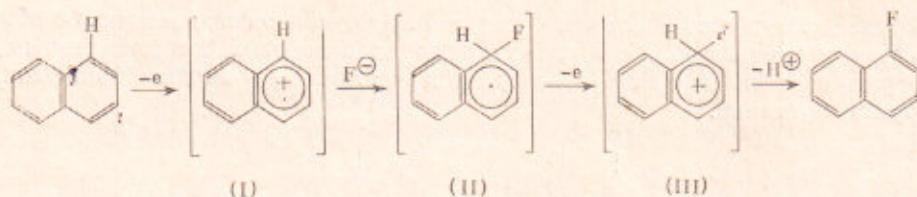
Эти же продукты могут быть получены и непосредственно из нафталина при использовании в качестве донора фтора фторгидрата триэтиламина. В этом случае избирательность процесса невелика и даже при малой конверсии образуется смесь моно-, ди- и тетрафторпроизводных нафталина.



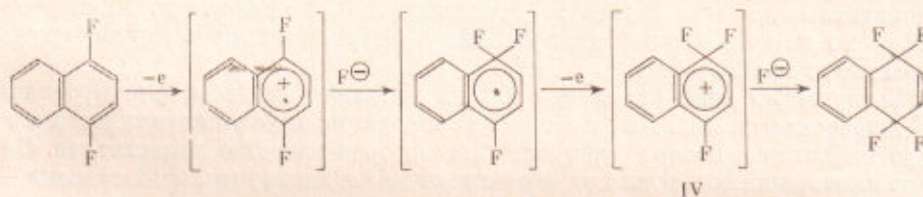
Соотношение продуктов фторирования остается неизменным и при снижении анодного потенциала до +1,6 в.

При обсуждении механизма образования фторароматических соединений в анодном процессе следует подчеркнуть, что эта реакция начинается

с окисления ароматического кольца, и разряд анионов фтора при этом не наблюдается. Анодное окисление протекает, по-видимому, в две одноэлектронные стадии (<sup>3</sup>, <sup>6</sup>, <sup>9</sup>, <sup>10</sup>). В результате перехода первого электрона образуется катион-радикал нафталина (I). Далее I реагирует с анионом фтора с одновременным окислением радикала (II) до катиона (III), который стабилизируется отщеплением протона.



Замещения водорода в молекуле 1,4-дифторнафталина практически не происходит, и стабилизация катиона (IV) осуществляется за счет присоединения аниона  $F^-$  с образованием хиноидной структуры.



Подобное явление может быть объяснено распределением плотности положительного заряда в катион-радикале, которое определяет направление атаки аниона фтора. Анализ молекулярной диаграммы 10- $\pi$ -электронной системы нафталина (<sup>11</sup>) показывает, что при отрыве с наивысшей занятой орбиты одного электрона наибольший положительный заряд образовавшейся 9-электронной системы сосредоточен в 1-положении: (1) + 0,181 e, (2) + 0,069 e. Это находится в соответствии с нашими экспериментальными данными — анодное фторирование приводит только к 1-фторнафталину.

Для теоретического определения направления атаки анионом фтора 1-фторнафталина мы использовали молекулярную диаграмму 12- $\pi$ -электронной системы изоморфной 1-фторнафталину в варианте с параметрами, максимально приближающимися к фтору (<sup>11</sup>). Отрыв одного электрона с высшей занятой орбиты этой системы приводит к следующему распределению положительного заряда: (1) + 0,242e, (2) + 0,049e, (3) + 0,054e, (4) + 0,163e, (5) + 0,122e, (6) + 0,042e, (7) + 0,056e, (8) + 0,112e. Соответственно этому атака аниона фтора направляется в положение 4 и образуется 1,4-дифторнафталин. Ввиду отсутствия в атласе модельной системы для 1,4-дифторнафталина мы судили о распределении электронной плотности в несущем атомы фтора кольце по аналогии с ее распределением в 1,4-дизамещенных бензолах. Распределение положительного заряда в катион-радикале системы, близко моделирующей 1,4-дифторбензол, следующее: (1,4) + 0,290e, (2, 3, 5, 6) + 0,067e. Если принятое допущение правомерно, то наибольший положительный заряд в катион-радикале 1,4-дифторнафталина сосредоточен в 1-м и 4-м положениях, и соответственно этому при атаке анионами фтора образуется 1,1,4,4-тетрафтордигидронафталин.

Предварительные результаты, полученные при анодном фторировании бензола, толуола, анизола, фторбензола и других ароматических моноядерных соединений, полностью укладываются в приведенную выше схему.

## Экспериментальная часть

Электроокисление при контролируемом потенциале и исследование  $I$ - $V$ -зависимостей проведены в стеклянной ячейке на стационарных Pt-электродах (поверхность анода  $4 \text{ см}^2$ ). Перемешивание электролита производилось при помощи магнитной мешалки. Для измерения анодного потенциала в потенциостатическом режиме использован потенциостат ИП-4106. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный водный каломельный электрод, соединенный с анодом электролитическим ключом с гебером.

Ацетонитрил очищен многократным встряхиванием с насыщенным раствором NaOH, перегонкой над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , длительным кипячением над гидридом кальция и наконец перегонкой над свежей порцией гидроксида в токе аргона. Трифторгидрат тетраэтиламонийфторида получен реакцией  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$  с 10-кратным избытком безводного HF с последующим удалением избытка HF при нагревании до  $100^\circ$ .  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}$  получен из трифторгидрата титрованием последнего этилатом натрия и последующей трехкратной перекристаллизацией из безводного ацетонитрила. Полученное соединение крайне гигроскопично и приготовление электролита производилось в боксе под сухим аргоном.

Анализ продуктов реакции и определение выхода проведены сравнением с заведомыми образцами методом г.ж.х. (20% реоплекса-400 на хромосорбе W, длина колонки 4 м,  $180^\circ$ ). Строение продуктов подтверждено методом я.м.р.  $\text{F}^{19}$ : 1-фторнафталин  $\delta + 47,5$  м.д.; 1,4-дифторнафталин — триплет  $\delta + 53,0$  м.д.; 1,2,3,4-тетрафторнафталин — две группы сигналов (система  $\text{A}_2'\text{B}_2'$ )  $\delta 76,5$  и  $87,0$  м.д. (относительно  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). Образование трифторнафталина предполагается только на основании масс-спектральных данных: обнаружен ион  $m/e$  182. 1,1,4,4-Тetraфтордигидронафталин образует мол. ион  $m/e$  202; и.-к. спектр: полоса поглощения  $1720 \text{ см}^{-1}$ ; спектр я.м.р.  $\text{F}^{19}$  — синглет  $\delta + 10,4$  м.д. (относительно  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ).

Анодное фторирование 1-фторнафталина. Электролиз проводили при контролируемом потенциале анода  $+1,6$  в (относительно НКЭ) в растворе  $8,2 \text{ г } (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF} \cdot 3\text{HF}$  в 25 мл безводного ацетонитрила. Ток фонового электролита ( $I$ ) при  $+1,6$  в составил 7 ма ( $S$  анода  $4 \text{ см}^2$ ), после добавления  $0,49 \text{ г}$  1-фторнафталина  $I > 150$  ма (при перемешивании электролита). Для поддержания тока на высоком уровне использован прерыватель тока (включение 40 сек., отключение 10 сек.). Количество пропущенного электричества регистрировалось кулонометром ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ). При пропускании  $0,10$  а-час. (54% количества электричества в расчете на двухэлектронный процесс) выход 1,4-дифторнафталина составил 40% (определено при добавлении навески нафталина в реакционную смесь методом г.ж.х.). При пропускании 100% количества электричества выход составляет 21%; конверсия 1-фторнафталина 63%.

В аналогичных условиях проводилось анодное фторирование нафталина и 1,4-дифторнафталина.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 V 1970

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Дж. Саймонс, Фтор и его соединения, 1, ИЛ, 1953. <sup>2</sup> А. П. Томплов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фишин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, 1968, стр. 430. <sup>3</sup> K. Sasaki, W. J. Newly, Electroanal. Chem., 20, 137 (1969). <sup>4</sup> J. P. Millington, J. Chem. Soc., B, 982 (1969). <sup>5</sup> H. M. Kolt-hoff, J. Am. Chem. Soc., 79, 1852 (1957). <sup>6</sup> S. Andreades, E. W. Zahnow, J. Am. Chem. Soc., 91, 4181 (1969). <sup>7</sup> E. S. Pysh, N. C. Yang, J. Am. Chem. Soc., 85, 2124 (1963). <sup>8</sup> S. D. Ross, M. Einkelstein, R. C. Petersen, J. Am. Chem. Soc., 86, 4139 (1964). <sup>9</sup> L. Ebersson, K. Nyberg, J. Am. Chem. Soc., 88, 1686 (1966). <sup>10</sup> L. S. Marcoux, J. M. Fritsch, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., 89, 5767 (1967). <sup>11</sup> M. E. Peover, B. S. White, J. Electroanal. Chem., 13, 93 (1967). <sup>12</sup> C. A. Coulson, A. Streitwieser, Dictionary of  $\pi$ -electron Calculations, 1965, p. 37, 290, 309.