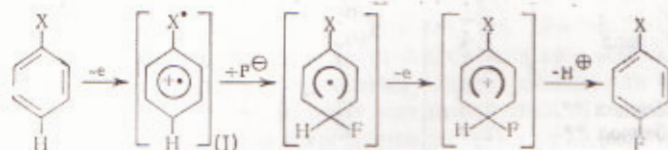


И. Н. РОЖКОВ, А. В. БУХТНАРОВ, Е. Г. ГАЛЫПЕРН,
академик И. Л. КНУНЯНЦ

АНОДНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ГАЛОИДБЕНЗОЛОВ

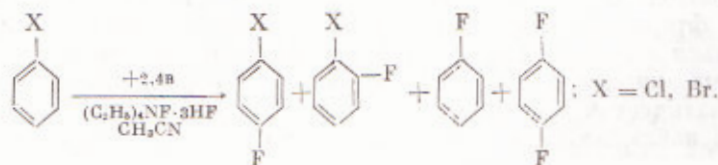
Электрохимическое фторирование ароматических соединений в безводном фтористом водороде, как известно, приводит к исчерпывающему фторированию с образованием производных перфторциклогексана (1). Этот процесс, по-видимому, связан с окислением на аноде аниона фтора и последующим фторированием ароматического ядра.

В настоящей работе мы исследовали возможность фторирования производных бензола с сохранением ароматической структуры исходной молекулы. Механизм этой реакции заключается в первоначальном окислении ароматического соединения до соответствующего катион-радикала-1 и его дальнейшей реакции с анионом F^{\ominus} (ЕСЕ-механизм) (2).



Для осуществления анодного фторирования по такому механизму, очевидно, необходимы такие условия процесса, при которых не происходит окисления аниона F^{\ominus} . Было изучено анодное окисление на Pt в растворе $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ в безводном ацетонитриле бром-, хлор- и фторбензола и 1,4-бромфтор-, 1,4-хлорфтор- и 1,4-дифторбензола. Как известно, галоидбензолы окисляются на фоне перхлората натрия в ацетонитриле при высоких значениях анодного потенциала: бромбензол при +1,98 в, хлорбензол при +2,07 в (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) (3).

Мы нашли, что окисление галоидбензолов на Pt в растворе $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ в ацетонитриле наблюдается при потенциале +2,4 в относительно насыщенного каломельного электрода. Окисления растворителя и аниона F^{\ominus} при этом не происходит вплоть до потенциала анода +2,9 в (н. к. э.). Препаративное окисление хлорбензола и бромбензола (Pt, раствор $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ в CH_3CN) при контролируемом потенциале анода +2,4 в (н. к. э.) приводит к образованию хлорфторбензола и бромфторбензола соответственно. Наряду с этими продуктами, в том и другом случае были обнаружены фторбензол и 1,4-дифторбензол (см. табл. 1)



Анодное фторирование фторбензола в таких же условиях приводит 1,4-дифторбензолу



При аналогичном окислении 1,4-фторхлорбензола и 1,4-бромфторбензола происходит замещение атомов хлора и брома на фтор с образованием 1,4-дифторбензола с небольшим выходом. Образование продуктов, со держащих в ароматическом ядре более одного атома фтора, наряду

Таблица 1

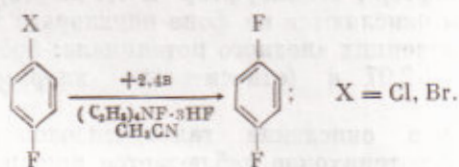
Анодное фторирование галоидбензолов

Соединение	Анодный потенциал, в(н.к.э.)	Колич. а-час, % теор. *	Выход продуктов фторирования, %		
			Cl(Br)C ₆ H ₄ F	C ₆ H ₄ F	FC ₆ H ₄ F
Хлорбензол	2,4	97	9	2	1,2
Бромбензол	2,4	98	16	3,4	3
Фторбензол	2,4	90	—	—	21,6
1,4-Хлорфторбензол	2,4	91	—	—	5,5
1,4-Бромфторбензол	2,4	105	—	—	4,4
Хлорбензол **	2,8	51	24	0,5	0,5
Бромбензол **	2,6	53	25	0,5	0,5
1,4-Хлорфторбензол **	2,8	47	—	—	Сл.
1,4-Бромфторбензол **	2,6	55	—	—	Сл.

* Теоретическое количество электричества в расчете на двухэлектронный процесс окисления

** Анодное фторирование с диафрагмой.

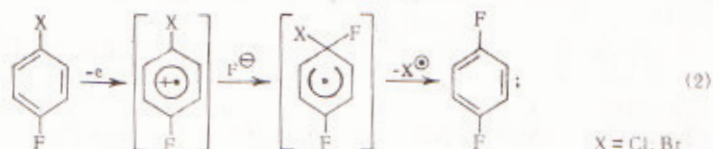
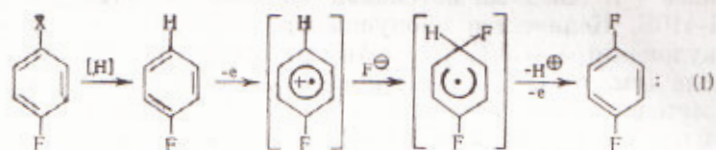
хлором или бромом практически не наблюдается. Аналогично не происходит и дальнейшего фторирования 1,4-дифторбензола



Интересно отметить, что при фторировании хлор- и бромбензола, наряду с замещением водорода на фтор, происходит также и замещение атомов хлора и брома на фтор.

В случае 1,4-бромфтор- и 1,4-хлорфторбензола замещение атомов галогена на фтор становится единственным направлением реакции. Образование этих продуктов можно было бы объяснить первоначальным восстановлением на катоде С—Х-связи (X = Cl, Br) до С—Н-связи с последующим анодным фторированием (схема 1). Другой возможный механизм может заключаться в непосредственном нуклеофильном замещении атомов хлора и брома анионом фтора в катион-радикале, образующемся при окислении ароматической молекулы (схема 2). Нуклеофильное замещение такого типа наблюдал недавно Андреадес при анодном цианировании диме

токсибензола (4).



Для оценки механизма замещения галоида в процессе анодного фторирования галоидбензолов было изучено окисление этих соединений в условиях, исключающих возможность их первоначального восстановления на катоде. С этой целью применялась электролизная ячейка с диафрагмой из пористого тefлона. Как оказалось, в этом случае образуются те же продукты, что и при анодном фторировании без диафрагмы. На основании этого можно сделать вывод, что образование фторбензолов, не содержащих атомов Cl или Br, при анодном фторировании галоидбензолов происходит путем непосредственного замещения атомов галоида анионом фтора.

Интересной особенностью реакции анодного фторирования галоидбензолов является ориентация реакций замещения — образуются только 1,4- и 1,2-дизамещенные продукты. Это находит объяснение при рассмотрении молекулярных диаграмм катион-радикалов галоидбензолов, образующихся при первоначальном одноэлектронном окислении ароматической молекулы. Результаты расчета этих катион-радикалов методом Хюккеля с использованием параметров Стрейтвизера (5) приведены в табл. 2. Как положительный заряд, так и индекс свободной валентности пара-положения значительно превышают соответствующие индексы реакционной способности других положений. Таким образом, направление атаки аниона фтора хорошо соответствует расчетным данным.

Таблица 2

Распределение положительного заряда и индексы свободной валентности



X	Y	Положительный заряд				Индекс свободной валентности		
		1	2 и 6	3 и 5	4	2 и 6	3 и 5	4
F	H	0,341	0,081	0,068	0,299	0,502	0,459	0,690
Cl	H	0,323	0,084	0,071	0,306	0,493	0,466	0,688
Br	H	0,304	0,084	0,067	0,294	0,488	0,461	0,682
F	Cl	0,295	0,069	0,069	0,319	0,485	0,470	—

Другая особенность анодного фторирования галоидбензолов состоит в том, что реакция приводит только к продуктам замещения водорода или галоида в ароматическом ядре. В отличие от производных антрацена (6) и нафталина (7), образования продуктов хиноидного строения в результате присоединения атомов фтора по кратной связи ароматического ядра нами не наблюдалось.

Очистка ацетонитрила и получение $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ проводились, как описано ранее⁽⁷⁾. Анодный потенциал задавался с помощью потенциостата ИП-410Б. Количество пропущенного электричества определяли с помощью кулонометра (Cu/CuSO₄). Анализ продуктов реакции и определение выхода (см. табл. 1) проводили путем сравнения с заводскими образцами методом г.ж.х. на порпаке — Q (170°, длина колонки 2 м).

Анодное фторирование хлорбензола (без диафрагмы). В электролитическую ячейку⁽⁷⁾ помещали раствор 5,5 г $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ в 30 мл безводного ацетонитрила (содержание воды 0,01% по Фишеру). Раствор подвергали предварительной поляризации при контролируемом потенциале +2,9 в (относительно н. к. э.). Первоначальное значение тока составило 250 ма. Через 1 час $I = 35$ ма, через 5 час. $I = 12$ ма. Суммарное количество пропущенного тока 0,3 а-час. После этого к электролиту было добавлено 1,0 г хлорбензола и установлен потенциал анода +2,4 в (н. к. э.). По окончании опыта количество пропущенного электричества составило 0,465 а-час (97% в расчете на двухэлектронный процесс окисления). Электролит обрабатывали 50 мл воды и экстрагировали 5 мл хлороформа. Экстракт анализировали методом г.ж.х. и я.м.р. спектроскопии. Получено: хлорфторбензол (я.м.р. F¹⁹: $\delta = +2,8$ м.д. относительно C₆H₅F), фторбензол (я.м.р. F¹⁹ $\delta = +36,6$ м.д. относительно CF₃COOH) и 1,4-дифторбензол (я.м.р. F¹⁹ $\delta = +6,9$ м.д. относительно C₆H₅F). Количество непрореагировавшего хлорбензола составило 0,174 г (17,4%) по данным г.ж.х. Выход продуктов приведен в табл. 1 в расчете на прореагировавший хлорбензол.

Анодное фторирование бромбензола с диафрагмой. Электролиз проводили в стеклянной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами на Pt-электродах ($S_{\text{анода}} = 6,3$ см², $S_{\text{катода}} = 17$ см²). В качестве диафрагмы использовали диск из пористого тефлона ($d = 10$ мм, толщина 5 мм). Анолит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Уровень электролита в катодном пространстве поддерживали на 30 мм ниже уровня анолита. После предварительной поляризации при контролируемом потенциале +2,9 в (н.к.э.) (было пропущено 0,3 а-час) к анолиту (7,0 г $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ в 30 мл CH₃CN) добавляли 0,5 г бромбензола и задавали контролируемый потенциал анода +2,6 в (н.к.э.). Для поддержания силы тока на высоком уровне был использован автоматический прерыватель: включение 50 сек, выключение 10 сек. После пропускания 53% количества электричества электролит обрабатывали и анализировали, как указано выше. Конверсия бромбензола составила 50% (по данным г.ж.х.). Получено: 1,4- и 1,2-бромфторбензол в соотношении 3:1 (я.м.р. F¹⁹ $\delta = +2,3$ и $-5,6$ м.д. относительно C₆H₅F), фторбензол (я.м.р. F¹⁹ $\delta = 36,6$ м.д. относительно CF₃COOH) и 1,4-дифторбензол (я.м.р. F¹⁹: $\delta = +6,9$ м.д. относительно C₆H₅F).

Аналогично проводилось анодное фторирование бром-, фтор-, 1,4-хлорфтор- и 1,4-бромфторбензолов без диафрагмы и хлор-, 1,4-хлорфтор-, 1,4-бромфторбензолов с диафрагмой. Полученные результаты приведены в табл. 1.

В заключение авторы выражают глубокую признательность Н. П. Гамбарян за обсуждение результатов расчета.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Успехи химии фтора, ИЛ, 1964, стр. 472. ² L. S. Marcoux, J. M. Fritsch, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5767 (1967). ³ W. C. Neikam, G. R. Dimerler, M. M. Desmond, J. Electrochem. Soc., **111**, 10, 1190 (1964). ⁴ S. Andreades, E. W. Zahnow, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4181 (1969). ⁵ Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, М. 1965. ⁶ J. D. Domijan, C. J. Lucman et al., Inorg. Chem., **8**, 7, 1534 (1969). ⁷ И. Н. Рожков, А. В. Бухтиаров и др., ДАН, **193**, 1322 (1970).