

М. Я. ТУРКИНА, В. В. ОРДА, И. П. ГРАГЕРОВ

**ФОТОЛИЗ ТЕТРАФТОРИОДБЕНЗОЛА И РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО
ФТОРА С БЕНЗОЛОМ**

(Представлено академиком О. А. Реутовым 19 XII 1973)

Следовало ожидать, что фотоллиз недавно полученного ⁽¹⁾ тетрафтор-подбензола может служить источником атомарного фтора.

Мы исследовали эту реакцию в растворе тяжелого бензола, подтвердили образование атомарного фтора и выяснили некоторые особенности его химического поведения. Раствор 1 г C₆H₅JF₄ в 1 г тяжелого бензола освещался в кварцевой ампуле лампой ПРК-7 с расстояния 5 см при 50–60° в течение 100 час. Затем, при комнатной температуре в вакууме отгонялся растворитель — бензол, погон промывался щелочью, высушивался и анализировался в масс-спектрометре. Из остатка в ампуле, при нагревании до 50°, в вакууме отгонялся образовавшийся при реакции иодбензол. Он также промывался раствором щелочи, водой, высушивался и анализировался в масс-спектрометре. Сухой остаток извлекался из ампулы и возгонялся в вакууме при нагревании до 150°. Этим путем был получен загрязненный дифенил с т.пл. 53–55°, также подвергавшийся масс-спектрометрическому анализу. Анализы выполнялись при ионизирующем напряжении 13–15 в ⁽²⁾. Они показали, что бензол содержал примесь фтор- и дифторбензола, а дифенил — примесь фтор- и дифтордифенила. Некоторые результаты изотопного анализа продуктов в типичных опытах приведены в табл. 1, из данных которой видно, что бензол

Таблица 1

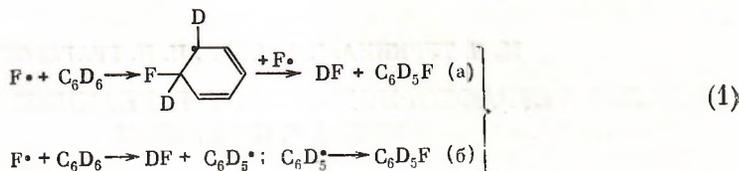
Изотопный состав продуктов фотоллиза C₆H₅JF₄ в тяжелом бензоле.
Содержание разновидностей в %

Изотопные разновидности	Исходный бензол	Бензол из опыта	Фторбензол		
			найдено	вычислено по схеме (1а)	иодбензол
—d ₆	32,8±0,3 *	35,2	—	—	—
—d ₅	15,5±0,2	17,1	13,7	36,8	6,3
—d ₄	4,1±0,1	4,0	4,7	14,9	2,5
—d ₃	0,65±0,05	0,62	1,2	3,0	0,61
—d ₂	—	—	—	0,3	—
—d ₁	—	0,42	—	0,16	0,57
—d ₀	47,0±0,8	42,6	80,4	44,8	90,0
D, ат. %	48,8±0,8	52,5	18,1	51,3	8,8

* Ошибки в других измерениях — того же порядка.

после опыта обогащен дейтерием по сравнению с исходным растворителем. Из наших предыдущих работ ⁽³⁾ известно, что такое обогащение не наблюдается при взаимодействии бензола с углеводородными радикалами, не способными к прямому отрыву водорода от этого растворителя, но что оно имеет место при реакции углеводородных радикалов с циклогексаном, от которого радикалы отрывают водород. Следует поэтому принять, что в наших опытах образуются какие-то частицы, способные к прямому отрыву

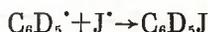
ву атомов водорода от бензола. Мы полагаем, что это атомы фтора. Они обладают столь высокой активностью и столь низкой избирательностью, что не только присоединяются к бензолу (как присоединяются менее активные углеводородные радикалы), но и отрывают водород с образованием радикалов $C_6D_5^{\cdot}$, $C_6D_4H^{\cdot}$ и т.д.:



Последняя реакция, как и другие процессы отрыва водорода радикалами, идет, нужно думать, с кинетическим изотопным эффектом, ведущим к обогащению дейтерием непрореагировавшей части бензола. Заметим в связи с сказанным, что недавно было найдено (4), что при температуре жидкого гелия атомарный фтор действительно присоединяется к бензолу и отрывает от него водород, давая фенильные радикалы.

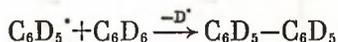
Приведенную трактовку подтверждает природа и изотопный состав других продуктов исследованной реакции. Так, изотопный состав фторбензола показывает, что это вещество получается не только по реакции (1а), но и по (1б) (последняя будет детализирована ниже). В самом деле, одна только реакция (1а), если она идет без кинетического изотопного эффекта, должна была бы привести к фторбензолу совсем другого изотопного состава, чем найденный на опыте (см. табл. 1). Изотопный эффект в этой реакции привел бы к еще большему различию расчетных и опытных данных. С другой стороны, процесс (1б), идущий, как сказано выше, с кинетическим изотопным эффектом, должен давать главным образом легкий фторбензол, и сочетание реакций (1б) с (1а) объясняет, таким образом, изотопный состав последнего соединения.

Изотопный состав иодбензола трудно объяснить иначе, чем предположив, что к легкому иодбензолу, получающемуся при отщеплении фтора от молекул $C_6H_5JF_2$, примешивается иодбензол, образующийся по схеме:



из радикалов $C_6D_5^{\cdot}$, $C_6D_5H^{\cdot}$ и т.д., возникающих из растворителя по реакции (1б) и из атомарного иода, получающегося при фотолизе иодбензола.

Изотопный состав дифенила, свидетельствующий о наличии дейтерия в обоих ядрах (процентное отношение его разновидностей: $-d_0 : -d_1 : -d_2 : -d_3 : -d_4 : -d_5 : -d_6 : -d_7 : -d_8 : -d_9 : -d_{10}$ оказалось равным: 44,0: 0,91: 0,53: 2,9: 14,0: 32,7: 0,22: 0,19: 0,72: 1,7: 2,1), также показывает, что в процессе исследуемой реакции из растворителя образуются (по схеме (1б)) фенильные радикалы, содержащие дейтерий. Их присоединение к бензолу:



ведет к появлению метки в обоих ядрах. Получающиеся при этом изотопные разновидности примешиваются к немеченному или меченому в одном ядре дифенилу, возникающему в результате присоединения к бензолу легких радикалов $C_6H_5^{\cdot}$ (источником которых служит реакция (1б) и фотолиз иодбензола).

Наконец, укажем, что образование дифторбензола можно объяснить реакциями типа (1) с участием фторбензола, вместо бензола, а образование фтор- и дифтордифенила — реакциями типа (1) с дифенилом или фтордифенилом, а также присоединением фенильных радикалов к фтор- или дифторбензолу. Заметим, что мы нашли, что в дифтордифениле дей-

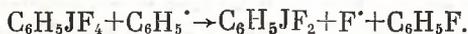
терий содержится в обоих ядрах. Это служит еще одним подтверждением развиваемых здесь схем реакции.

Следует подчеркнуть, что образование дейтерированных фтор- и иодбензола и внедрение метки в оба ядра дифенила и дифтордифенила нельзя объяснить процессами изотопного обмена, катализируемого образующимся при реакции фтористым водородом. Такой обмен привел бы к изотопному составу, совершенно не отвечающему найденному на опыте — к статистическому распределению изотопных разновидностей или в случае обмена, не достигшего равновесия, к сдвигу изотопного состава в сторону, отвечающую статистическому распределению.

В заключение остановимся на механизме появления атомарного фтора. Мы полагаем, что при действии света на $C_6H_5-JF_4$ разрываются главным образом связи $J-F$ (на это указывает, например, высокий выход иодбензола), но наши данные не позволяют решить, ведет ли этот разрыв к последовательному отщеплению четырех атомов фтора, или же двух его молекул. Заметим, однако, что в условиях наших опытов молекулярный фтор распадается на атомы под действием ультрафиолетового света (⁴). Другим источником атомарного фтора, вероятно, может служить реакция:



аналогичная процессам, принятым теперь в цепном механизме фторирования углеводородов (⁵). Возможно, что в схеме (1б) фенильные радикалы дают фторбензол именно по реакции (2). Другим вариантом механизма образования фторбензола из фенильных радикалов может быть процесс:



Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
19 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. М. Ягупольский, В. В. Лялин и др., ЖОХ, т. 38, 2813 (1968). ² Г. А. Семенов, М. Я. Туркина, Зав. лаб., № 9, 1084 (1958); Г. А. Семенов, М. Я. Туркина и др., Сборн. тр. Гос. инст. прикл. хим., в. 45, Л., 1960, стр. 133. ³ И. П. Грагеров, Усп. хим., т. 38, 1423 (1969). ⁴ Э. Козран, Ф. Адриан, VIII Международн. симпозиум по свободным радикалам, Тез. докл., Новосибирск, 1967, стр. 194. ⁵ Д. Теддер, в сборн. Успехи химии фтора. М.—Л., 1964, стр. 380.