Fluorine Notes 2017, Vol. 2(111), http://notes.fluorine1.ru

УДК 544.653.2:547 ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ @-БРОМПОЛИОКСАПЕРФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В.А. Гринберг¹, А.А. Тютюнов^{2, 3}, Н.Д. Каграманов², Н.А. Майорова¹, Е.И. Маевский⁴, С.Р. Стерлин²

¹Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т 31, 119071 г. Москва, Россия

²Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт элементоорганических соединений им. Н.А.Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, В-334, ГСП-1, 119991, г. Москва, Россия

³НПО «ПиМ-Инвест», ул. Вавидова 28, В-334, ГСП-1, 119991, г. Москва, Россия ⁴Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Московская область, Институтская ул. 3, 142290 Пущино, Московская область, Россия

Аннотация:Установлено,чтоэлектрохимическоеповедение ω -бромполиоксафторкарбоновыхкислотобщейформулыBrCF2CF2O[CF(CF3)CF2O]nCF(CF3)CO2H(n = $0\div3$)в условияханодногоокисления(электросинтеза Кольбе)радикально отличается в зависимости от длины их основной цепи.

Ключевые слова: ω-бромполиоксафторкарбоновые кислоты; электросинтез Кольбе; α,ω-дибромполиоксаперфторалканы.

Электросинтез Кольбе является одним из наиболее востребованных препаративных методов электрохимии. Эта реакция используется для получения продуктов димеризации алифатических радикалов, генерируемых в ходе электроокисления карбоксилат-анионов, в первую очередь перфторированных, стабильных в условиях электросинтеза, в том числе и функционализированных (например, получение α,ω-бис(фторсульфонил)оксаперфторалканов при электроокислении карбоксилатов ω-фторсульфонилоксаперфторкарбоновых кислот [1]).

Еще в 1956 г было показано, что при электролизе ω-галогенкарбоновых кислот общей формулы $Hal(CH_2)_nCO_2H$ (Hal = F, Cl, Br, J) соответствующие Кольбе-димеры начинают образовываться лишь при достижении алифатической цепью определенной длины (так, в случае Hal = F, n = 4; Hal = Cl, n = 2; Hal = Br, n = 10) [2]. Авторы отмечали, что с увеличением Fluorine Notes 2017, Vol. 2(111), http://notes.fluorine1.ru

Fluorine Notes 2017, Vol. 2(111), http://notes.fluorine1.ru

значения n до 10 выход Кольбе-димеров монотонно возрастает от 39 до 82% для разных галогенкарбоновых кислот. При этом все ω-йодкарбоновые кислоты (с числом углеродных атомов в молекуле от 2 до 11) в процессе электролиза разлагались с выделением иода, не давая димерных продуктов.

Целью настоящей работы является синтез дибромполиоксаперфторалканов, обладающих, подобно другим фторуглеродам, высокой растворяющей способностью по отношению к кислороду и характеризующихся пониженной летучестью, повышенной по сравнению с перфторалканами липофильностью, и образующих эмульсии, устойчивые как при длительном хранении при плюсовых температурах, так и при стерилизации в автоклаве при 120°С. Подобные соединения могут служить исходными веществами для получения оксигенирующих эмульсий, используемых как терапевтические средства наружного применения (кремы, мази, линименты), а также как оксигенирующие компоненты культуральных сред в биотехнологических процессах.

Для решения этой важной задачи было изучено электрохимическое поведение бромполиоксаперфторкарбоновых кислот общей формулы BrCF₂CF₂O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CO₂H (n = 0÷3) (**1а-d**) и показано, что оно радикально меняется в зависимости от длины фторуглеродной цепи. Как показали проведенные нами исследования, при анодном окислении карбоксилат-анионов кислот **1а-b** происходит образование многокомпонентной смеси продуктов, в которой, однако, согласно данным хромато-масс-спектрометрии, отсутствуют ожидаемые Кольбе-димеры.

В то же время электролизом частично нейтрализованной кислоты **1b** в присутствии трифторуксусной кислоты был получен кросс-димер Кольбе **3** (см. Схему 1) с 50%-ным выходом по отношению к теоретическому, что однозначно указывает на генерацию радикала **2** в результате декарбоксилирования ω-бромполиоксаперфторацилоксильного радикала – первичного интермедиата электроокисления карбоксилат-аниона **1b**:

Схема 1

Fluorine Notes 2017, Vol. 2(111), http://notes.fluorine1.ru



При электролизе частично нейтрализованных кислот **1с-d**, в отличие от их низших гомологов, образуются как гомо-, так и кросс-димеры Кольбе (**4-6**) с препаративными выходами (Схема 2; здесь **1c'** и **1d'** – карбоксилат-анионы соответствующих кислот). Образование Кольбе-димеров **4-6** легко контролируется методом ЯМР ¹⁹F-спектроскопии: в ходе электролиза сигнал атома фтора во фрагменте C<u>F</u>(CF₃), прилежащем к карбонильной группе (δ: -132, м), исчезает, и появляются сигналы атомов фтора продукта димеризации C<u>F</u>(CF₃)-C<u>F</u>(CF₃) (δ: -143, м). При этом выход по току этих димеров возрастает с увеличением температуры электролита до 50-55°C, что, скорее всего, связано с деглобулизацией исходных кислот:

$$2H^+ \xrightarrow{2e} H_2$$

$$1c' + 1d' \xrightarrow{-2e, -2CO_{2}} R_{F} - R_{F}' + R_{F}' - R_{F}'' + R_{F}'' - R_{F}''$$

$$4 \qquad 5 \qquad 6$$

$$R_{F}' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CF_{3} \end{array} \right)_{2} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CF_{3} \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CF_{3} \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CF_{3} \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CF_{3} \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CF_{3} \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CF_{3} \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CF_{3} \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CF_{3} \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF_{2}O \\ I \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF-\xi \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF-\xi \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array} \qquad R_{F}'' = BrCF_{2}CF_{2}O \left(\begin{array}{c} CFCF-\xi \\ CFG \end{array} \right)_{3} \begin{array}{c} CF-\xi \\ CFG \end{array}$$

Катодная реакция на Схемах 1 и 2 – выделение водорода при восстановлении протона кислот и воды.

Таким образом установлено, что кислоты **1а-b**, подобно линейным ωгалогенкарбоновым кислотам [2], характеризуются аномальным электрохимическим поведением, не образуя продуктов димеризации соответствующих алкильных радикалов в условиях электросинтеза Кольбе.

Следует принять во внимание, что разветвленные полиоксаперфторкарбоновые кислоты общей формулы $RCF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2H$ (где $R = CF_3$, FSO₂; n = 1-3) – близкие структурные аналоги кислот **1а-b** – гладко димеризуются при их анодном окислении [3-5]. Следует адсорбции 3-окса-2также отметить, что энергия трифторметилперфторкапроноат-аниона на аноде выше энергии адсорбции близкого по молекулярной массе перфторвалерат-аниона: так, при анодном окислении эквимолярной смеси C₃F₇OCF(CF₃)CO₂H (7) и C₄F₉CO₂H в присутствии бутадиена после пропускания 0,5 F электричества была получена смесь гомо- и кросс-димеров Кольбе R'-R': R'-R'': R''-R'' [R' = $C_{3}F_{7}OCF(CF_{3}); R'' = C_{4}F_{9}]$ в соотношении 2,2 : 3,3 : 1, что указывает на преимущественное вытеснение бутадиена с анода 3-окса-2-трифторметилперфторкапроноат-анионом [6]. Высказанное авторами предположение, что повышенная адсорбция карбоксилат-аниона кислоты 7 связана с наличием в основной цепи молекулы атома кислорода, играющего роль дополнительного нуклеофильного центра, согласуется с полученными ранее данными о повышенной устойчивости и, соответственно, пониженной реакционной способности перфторированных α-алкоксиалкильных радикалов по сравнению с их перфторалкильными аналогами [7]. Последнее, в свою очередь, объясняется стабилизацией радикалов за счет образования мезомерных форм благодаря электронодонорной способности неподеленной электронной пары на атоме кислорода в α-положении к парамагнитному центру (по аналогии со схемой, предложенной в [8]):

Схема 3

 $R_F - O - CFR_F$ \longrightarrow $R_F - O - CFR_F$

Изложенное выше в равной степени относится и к кислотам 1. Но кислоты 1, помимо эфирных атомов кислорода, содержат в ω -положении ещё и атом брома, ковалентный радиус которого существенно больше ковалентного радиуса кислорода (1,14 и 0,66Å соответственно [9]). Можно предположить, что в условиях электролиза (потенциал анода > 2,1 В отн. н.к.э.) происходит поляризация атома брома, приводящая к образованию еще одной донорноакцепторной связи, что повышает энергию адсорбции как карбоксилат-анионов, так и генерируемых в ходе электроокисления радикалов на аноде. Иммобилизация радикалов способствует их дальнейшему окислению до карбокатиона (реакция Гофера-Мёста), что в **Fluorine Notes 2017, Vol. 2(111), http://notes.fluorine1.ru** среде водного MeCN должно приводить к образованию нестабильных перфторированных эфиров трифторуксусной кислоты и, после их распада, к смеси либо трифторуксусной и бромдифторуксусной кислот (в случае кислоты 1а), либо трифторуксусной кислоты и кислоты 1а (в случае 1b) (Схема 4):



При переходе от кислот **1а-b** к их высшим гомологам – кислотам **1с-d** – донорноакцепторное взаимодействие атомов кислорода и брома с материалом анода уменьшается под влиянием стерических затруднений, возрастающих симбатно с увеличением числа боковых трифторметильных групп. Скорее всего, конкурентному преимуществу стерических факторов способствует глобулизация радикалов (благодаря наличию «шарнирных» атомов кислорода), в результате чего промежуточно образующиеся бромполиоксаперфторалкильные радикалы способны уходить в объем раствора с образованием продуктов димеризации (ср. с данными [10]).

Таким образом, показано, что анодное окисление кислот **1c-d** является удобным препаративным методом получения низколетучих и химически инертных фторорганических жидкостей, которые могут быть использованы в качестве оксигенирующих добавок к терапевтическим препаратам наружного применения и компонентов культуральных сред в микробиологии.

Экспериментальная часть

ЯМР ¹⁹F спектры записаны на спектрометре "Bruker AVANCE-300" при 282 MHz с внешним стандартом CDCl₃. Химические сдвиги спектров ¹⁹F приведены в м.д. относительно CFCl₃. Слабопольные сдвиги имеют положительное значение. Масс-спектры сняты на хромато-масс-спектрометрах VG FYFLITICAL 7070E (70 eV) и Finnigan Polaris/GCQ Plus (70 eV). Кислоты **1a-b** получены омылением фторангидридов BrCF₂CF₂O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)COF, n = 0, 1 [11].

Метод получения кислот 1с-d.

К смеси 30 г (44 ммоль) $BrCF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_2CF(CF_3)COF$ (**2c**) и 10 мл гептана прибавили 5 мл (280 ммоль) воды, интенсивно перемешивали 30 мин, прибавили 5 мл H₂SO₄, нижний слой отделили, перегнали в вакууме, собирая фракцию, кипящую в интервале 90÷150°/1 Тогг. Повторной перегонкой получили 24,7 г (82,6%) 11-бром-3,6,9-триоксаперфтор-2,5,8-триметилундекановой кислоты (**1c**) (смесь диастереомеров), т.кип. 133÷135°/17 Тогг. Вычислено для C₁₁BrHF₂₀O₅, %: C, 19,61; H, 0,15; F, 56,43; Br, 11,89. Найдено, %: C, 20,00; H, 0,20; F, 56,37; Br, 11,36.

Аналогичным образом из BrCF₂CF₂O[CF(CF₃)CF₂O]₃CF(CF₃)COF (**2d**) получена 14бром-3,6,9,12-тетраоксаперфтор-2,5,8,11-тетраметилтетрадекановая кислота (**1d**) (смесь диастереомеров), выход 84%, т.кип. 118÷122°C/0,1 Тогг. Вычислено для C₁₄BrHF₂₆O₆, %: C, 20,02; H, 0,12; F, 58,87; Br, 9,53. Найдено, %: C, 20,31; H, 0,15; F, 59,02; Br, 8,49.

Спектр ЯМР ¹⁹F кислоты **1d**

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

 $BrCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$

 $-70,97 (2F^{1}); -79,2 \div -85,35 (20F^{2+4+5+7+8+10+11+13}); -132,14 (1F^{12}); -146,12 \div -146,67 (3F^{3+6+9}).$

Спектр ЯМР ¹⁹F кислоты **1с** отличается лишь интенсивностью сигналов в областях - 79,2÷-85,35 м.д. и -146,12÷-146,67 м.д.

Получение кросс-димера 3 на основе кислоты 1b и CF₃CO₂H.

В электролизер, снабженный водяной рубашкой, магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружено 10 г кислоты **1b** (19,7 ммоль), 3,42 г (30 ммоль) CF₃CO₂H и 0,224 г (4 ммол) КОН. Анод – сплав платина-(10%)иридий (15 см²). Катод – нержавеющая сталь (2 см²). Плотность тока 64,4 мА·см⁻². Ток 1,0 А. Температура электролиза 20°C. Теоретическое количество электричества на израсходование 49,7 ммол кислот составляет 1,33 А·ч. Всего пропущено 1,99 А·ч электричества. Исходное напряжение на электролизере – 24 В. Конечное

напряжение после 80 минут электролиза составило 18 В. По окончании электролиза электролит промыли водой и водным раствором K_2CO_3 , органический слой отделили, перегнали и получили 5,1 г (выход 49,0% по веществу и 26,5 % по току) кросс-димера **3** [BrCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)₂], т.кип. 129÷131°С. Вычислено для C₈BrF₁₇O₂, %: C, 18,08; F, 60,83. Найдено, %: C, 17,98; F, 60,74.

Масс-спектр **3** (M/Z, отнесение): $511[M-F]^+$; $451[M-Br]^+$; $395[C_6F_{12}BrO]^+$; $335[C_6F_{13}O]^+$; $179[C_2F_4Br]^+$; $147[C_3F_5O]^+$; $100[C_2F_4]$; $69[CF_3]^+(100\%)$; $47[CFO]^+$; $31[CF]^+$.

Получение дибромида 4.

В электролизер, снабженный водяной рубашкой, магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружено 9,8 г (14 ммоль) кислоты 1с, 0,122 г (2,2 ммоль) КОН, 1 мл H₂O и 29 мл CH₃CN. Анод – сплав платина-(10%)иридий (15 см²). Катод – нержавеющая сталь (2 см²). Плотность тока 51,6 мА·см⁻². Ток 0,8 А. Температура электролиза 40÷50°С. Теоретическое количество электричества в расчете на израсходование 11,8 ммол кислоты 1с составляет 0,32 А·ч. Всего пропущено 0,37 А·ч электролизере после 28 минут электролиза составило 40 В. По окончании электролиза электролит промыли водой, водным раствором K₂CO₃, органический слой отделили, перегнали и получили 7,1 г (80% по веществу и 72% по току) 1,20-дибром-3,6,9,12,15,18-гексаоксаперфтор-4,7,10,11,14,17-гексаметилэйкозана (4) (смесь диастереомеров), т.кип. 117÷119°C/1 Тогт. Вычислено для C₂₀Br₂F₄₀O₆, %: C, 19,11; F, 60,51; Br, 12,74. Найдено, %: C, 19,09; F, 60,43; Br, 12,38.

Спектр ЯМР ¹⁹ F дибромида **4**

 $1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad 9 \quad 10 \quad 11 \quad 12 \quad 13 \quad 14 \quad 15 \quad 16 \quad 17 \quad 18 \quad 19$ BrCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OC

20

-71,1+-72,0 (2F¹+2F²⁰); -80,45÷-86,14 (группа сигналов $30F^{2+4+5+7+8+10+12+13+15+16+18+19}$); -143,2 (1F⁹+1F¹¹); -147÷-147,5 (4F³⁺⁶⁺¹⁴⁺¹⁷).

Масс-спектр **4** (M/Z, отнесение): $727[C_{12}BrF_{24}O_3]^+$; $705[C_{12}BrF_{22}O_4]^+$; $667[C_{12}F_{25}O_3]^+$; $611[C_{12}BrF_{22}O_3]^+$; $551[C_{10}F_{21}O_2]^+$; $529[C_{10}F_{19}O_3]^+$; $511[C_8BrF_{16}O_2]^+$; $395[C_6BrF_{12}O_2]^+$; $385[C_8BrF_{16}O_2]^+$; $345[C_5BrF_{10}O]^+$; $335[C_6F_{13}O]^+$; $313[C_6F_{11}O_2]^+$; $285[C_5F_{11}O]^+$; $229[C_3BrF_6]^+$; $219[C_4F_9]^+$; $179[C_2BrF_4]^+$; $147[C_3F_5O]^+$; $131[C_3F_5]^+$; $100[C_2F_4]^+$; $69[CF_3]^+$ (100%).

Получение дибромида 6.

В электролизер, снабженный водяной рубашкой, магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружено 10,0 г (11,9 ммоль) кислоты **1d**, 0,1 г (1,7 ммоль) КОН, 1 мл H₂O и 29 мл CH₃CN. Анод – сплав платина-(10%)иридий (15 см²). Катод – нержавеющая сталь (2 см²). Плотность тока 51,6 мА·см⁻². Ток 0,8 А. Температура электролиза 50°C. Теоретическое количество электричества в расчете на израсходование 10,2 ммол кислоты **1d** составляет 0,27 А·ч. Всего пропущено 0,35 А·ч электричества. Исходное напряжение на электролизере 32 В. Конечное напряжение на электролизере после 21 минуты электролиза составило 60 В.

Ректификацией органического слоя, выделенного из электролита (см. выше), получено 6,8 г (72% по веществу и 56% по току) 1,26-дибром-3,6,9,12,15,18,21,24октаоксаперфтор-4,7,10,13,14,17,20,23-октаметилгексакозана (**6**) (смесь диастереомеров), т.кип. 183÷187°С/1 Тогг. Вычислено для $C_{26}Br_2F_{52}O_8$, %: C, 19,66; F, 62,21. Найдено, %: C, 19,91; F, 62,37.

Спектр ЯМР 19 F дибромида **6**

20 21 22 23 24 25 26

-71,85 (2F¹+2F²⁶); -80,66÷-86,32 (группа сигналов 46F²⁺⁴⁺⁵⁺⁷⁺⁸⁺¹⁰⁺¹¹⁺¹³⁺¹⁵⁺¹⁶⁺¹⁸⁺¹⁹⁺²¹⁺²²⁺²⁴⁺²⁵); -143,0 (2F¹²⁺¹⁴); -146,50÷-147,59 (6F³⁺⁶⁺⁹⁺¹⁷⁺²⁰⁺²³).

Масс-спектр **6** (M/Z, отнесение): 961[C₁₈F₃₅O₅]⁺; 912[C₁₅BrF₃₁O₄]⁺; 871[C₁₄BrF₃₀O₄]⁺; 843[C₁₄BrF₂₈O₄]⁺; 811[C₁₅F₂₉O₅]⁺; 679[C₁₃F₂₅O₃]⁺; 645[C₁₂F₂₃O₄]⁺; 607[C₁₂F₂₁O₄]⁺; 501[C₉F₁₉O₂]⁺; 451[C₈F₁₇O₂]⁺; 420[C₇F₁₆O₂]⁺; 385[C₇F₁₅O]⁺; 335[C₆F₁₃O]⁺; 313[C₆F₁₁O₂]⁺; 285[C₅F₁₁O]⁺; 219[C₄F₉]⁺; 179[C₂BrF₄]⁺; 147[C₃F₅O]⁺; 131[C₃F₅]⁺; 97[C₂F₃O]⁺; 69[CF₃]⁺(100%).

Получение дибромидов 4, 5, 6.

В электролизер, снабженный водяной рубашкой, магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружено 4,9 г (7 ммоль) кислоты 1с, 5,9 г (7 ммоль) кислоты 1d, 0,1 г (1,7 ммол) КОН, 1 мл H₂O и 29 мл CH₃CN. Анод – сплав платина-(10%)иридий (15 см²). Катод – нержавеющая сталь (2 см²). Плотность тока 51,6 мА см⁻². Ток 0,8 А. Температура электролиза 50°C. Теоретическое количество электричества в расчете на израсходование кислот (1c и 1d) составляет 0,32 А.ч. Всего пропущено 0,37 А.ч. электричества. Исходное напряжение на электролизере 28 В. Конечное напряжение на электролизере после 28 минут электролиза составило 55 В.

Ректификацией органического слоя, выделенного из электролита (см. выше), получено 7,5 г смеси дибромидов 4, 5 и 6 (по данным ГЖХ 4 : 5 : 6 = 1 : 2 : 1) с суммарным выходом 74% по веществу и 64% по току.

Дальнейшей ректификацией продуктов реакции выделен аналитический образец 1,23дибром-3,6,9,12,15,18,21-гептаоксаперфтор-4,7,10,11,14,17,20-гептаметилтрикозана **5** (смесь диастереомеров), т.кип. 150÷153°С/1 Тогг. Вычислено для C₂₃Br₂F₄₆O₇, %: C, 19,41; F, 61,46. Найдено, %: C, 19,53; F, 61,37.

Спектр ЯМР ¹⁹F дибромида 5

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 BrCF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂Br

20 21 22 23

-71,85 (2F¹+2F²³); -80,66÷-86,32 (группа сигналов $35F^{2+4+5+7+8+10+11+13+15+16+18+19+21+22}$); -143,0 (2F¹²⁺¹⁴); -146,50÷-147,59 (5F³⁺⁶⁺⁹⁺¹⁷⁺²⁰).

Масс-спектр **5** (М/Z, отнесение): $912[C_{15}BrF_{31}O_4]^+$; $871[C_{14}BrF_{30}O_4]^+$; $843[C_{14}BrF_{28}O_4]^+$; $811[C_{15}F_{29}O_5]^+$; $795[C_{15}F_{29}O_4]^+$; $727[C_{12}BrF_{24}O_3]^+$; $667[C_{12}F_{25}O_3]^+$; $611[C_{12}BrF_{22}O_3]^+$; $551[C_{10}F_{21}O_2]^+$; $511[C_8BrF_{16}O_2]^+$; $451[C_8F_{17}O_2]^+$; $385[C_8BrF_{16}O_2]^+$; $335[C_6F_{13}O]^+$; $313[C_6F_{11}O_2]^+$; $285[C_5F_{11}O]^+$; $219[C_4F_9]^+$; $179[C_2BrF_4]^+$; $147[C_3F_5O]^+$; $131[C_3F_5]^+$; $100[C_2F_4]^+$; $69[CF_3]^+$ (100%).

Литература

1. В.Ф. Черстков, В.А. Гринберг, С.Р. Стерлин, Ю.Б. Васильев, Л.С. Герман, Изв. АН СССР, Сер.хим., **1990**, 10, 2448.

2. F.L.M. Pattison, J.B. Stothers, R.G. Woolford, JACS, 1956, 78, 2255.

3. B.G. Jager, H. Millauer, US pat. №5,468,352 (1995).

4. М.А. Ефремова, Г.И. Каурова, Н.Б. Лесневская, А.А. Людикайнен, В.А. Маталин, Н.В. Пеганова, Н.В. Пузанова, *Известия СПбГТИ (ТУ)*, **2011**, 37(11), 102.

5. Н.В. Пеганова, Г.И. Каурова, Н.Б. Лесневская и др., *Журн.прикл.хим.*, **2009**, 82(12), 1976.

6. Н.А. Майорова, Н.Д. Каграманов, В.А. Гринберг, С.Р. Стерлин, Электрохимия, **2013**, 49(2), 199.

7. В.А. Гринберг, С.Р. Стерлин, Изв. РАН, Сер.хим., 2005, 8, 1884.

8. D.C. Nonhebel, J.C. Walton, *Free-Radical Chemistry*. University Press. Cambridge. **1974**, P. 62.

9. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, *Современная неорганическая химия*. Ч.1, Мир, М., **1969**, С. 127.

10. В.Ф. Черстков, В.А. Гринберг, С.Р. Стерлин, Ю.Б. Васильев, Л.С. Герман, Е.И. Мысов, *Изв. АН СССР, Сер.хим.*, **1991**, 5, 1134.

11. С.М. Игумнов, С.Р. Стерлин, А.А. Тютюнов, З.А. Михайлова, Пат. РФ №2497801(2013).