

УДК 661.48

**НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ХИМИИ ФТОРА.  
СБОРНИК СООБЩЕНИЙ.  
СООБЩЕНИЕ 1. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФТОРА ДЛЯ  
СИНТЕЗА ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В.В. Корнилов

**Аннотация:** Проведен краткий обзор классических методов фторирования элементарным фтором. Рассмотрены возможные механизмы фторирования углеводородов и алкенов элементарным фтором. Приведены примеры использования элементарного фтора в промышленных процессах для синтеза фторорганических соединений.

**Ключевые слова:** элементный фтор, свободно-радикальные процессы, рекомбинация радикалов, фторирование, фторорганические соединения.

**Введение**

Статьи этой серии основаны на лекциях, подготовленных в 2018-2019 для выступлений перед студентами в Zhejiang Normal University (провинция Zhejiang, Jinhua, Китай).

Первоначальная идея таких лекций принадлежала профессорам базового факультета Ленинградского Технологического Института им. Ленсовета в ГИПХ (Государственный институт прикладной химии) Б.Н. Максимова, В.Г. Барабанову и И.Л. Серушкину, которые передавали в 80-х гг. прошлого столетия свои знания в области химии фтора студентам старших курсов, в том числе и автору статьи.

Такая форма обучения позволяла выпускать специалистов, которые к моменту получения диплома высшего учебного заведения уже имели хороший задел знаний в будущей работе по специальности. Поэтому хочу выразить признательность своим учителям за их научную и образовательную деятельность.

К публикации будет подготовлено часть наиболее интересных с точки зрения автора сообщений, в которых была сделана попытка учесть как современный уровень знаний в этой области, так и появившиеся в последние десятилетия новые направления применения фтора и его соединений.

### 1. Механизм фторирования элементарным фтором

Реакции фторирования элементарным фтором имеют все признаки свободно-радикальных процессов, механизм которых подобен известному механизму реакций фотохимического хлорирования (Таблица 1) [1]:

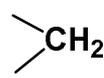
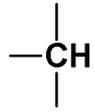
**Таблица 1.**

Хлорирование	$\Delta H$ кДж/моль	Фторирование	$\Delta H$ кДж/моль
Инициирование цепи: 1. $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\cdot$	242,83	Инициирование цепи: 1а. $F_2 \rightarrow 2F\cdot$	157,01
Развитие цепи: 2. $RH + Cl\cdot \rightarrow R\cdot + HCl$ 3. $R\cdot + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl\cdot$	-12,56 -96,29	Развитие цепи: 2. $RH + F\cdot \rightarrow R\cdot + HF$ 3. $R\cdot + F_2 \rightarrow RF + F\cdot$	-142,35 -284,70
Обрыв цепи: 4. $R\cdot + Cl\cdot \rightarrow RCl$ 5. $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$ 6. $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$	-334,91 -242,83 -347,46	Обрыв цепи: 4. $R\cdot + F\cdot \rightarrow RF$ 5. $F\cdot + F\cdot \rightarrow F_2$ 6. $R\cdot \rightarrow$ фрагментация	-447÷ -468 -157,01

Низкое значение энергии диссоциации молекулы фтора обуславливает то, что в реакциях может участвовать значительное число атомов фтора даже при комнатной температуре.

Энергия, выделяющаяся при образовании связей F-H и C-F, тратится на диссоциацию атомов фтора. Поэтому элементарный фтор бурно реагирует с органическими веществами, причем эти реакции в большинстве случаев не являются избирательными (Таблица 2)[1].

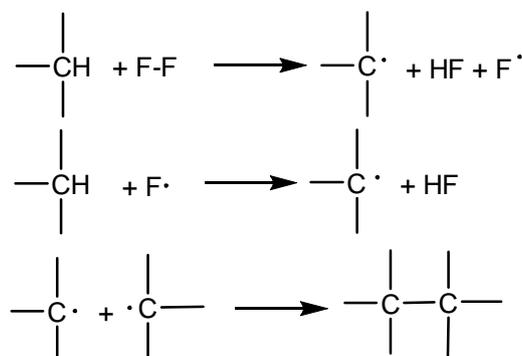
**Таблица 2.** Селективность действия различных радикалов X· на первичные, вторичные и третичные атомы водорода в алканах.

Радикал	-CH <sub>3</sub>	 CH <sub>2</sub>	
X=F·	1	1,2	1,4
X=Cl·	1	3,9	5,1
X=Br·	1	82	1600

Серьезные трудности в использовании молекулярного фтора обусловлены также высокой энергией образования связей C-F и H-F (456 и 560 kJ/mol соответственно) [2]. Эта

энергия превышает энергию связи C-C [347,46 kJ/mol], что приводит к фрагментации углеродного скелета органических соединений.

В 1956 г. Миллер [3] предложил схему (Схема 1), отличающуюся от общепринятого радикально-цепного механизма. В соответствии с предложенной схемой молекула фтора реагирует с молекулой углеводорода, давая алкильный радикал, фтористый водород и атом фтора.



*Схема 1.*

Этот путь появления радикалов фтора (F·) более энергетически предпочтителен, чем диссоциация молекулы фтора на атомы (**16,3 kJ/mol** [2] против **157,01kJ/mol** для диссоциации фтора) и может быть вполне вероятен, особенно при низких температурах фторирования (-40°C и ниже). Однако, четких экспериментальных доказательств приведено не было.

## 2. Взаимодействие элементарного фтора с олефинами

Взаимодействие фтора с олефинами может происходить как по двойной связи, так и через замещение водорода. При этом, обычно, получается сложная смесь соединений. Однако в случае, если в олефине все атомы водорода замещены хлором и/или фтором, возможно проведение синтезов с получением целевых продуктов.

Были изучены параметры проведения таких процессов и предложен вероятный общий механизм реакций, который объяснял состав получаемых продуктов [4]. Реакции проводили при низкой температуре и перемешивании.

Ключевой чертой предложенного механизма было предположение того, что молекула фтора быстро реагирует с двойной связью олефина даже при низкой температуре с образованием фторированного радикала и атома фтора (Схема 2, реакция 1).

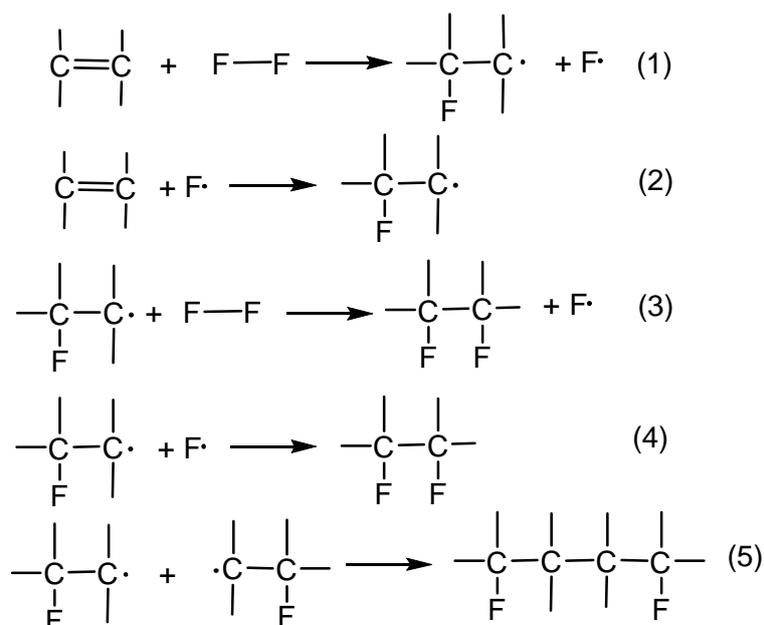


Схема 2.

Этот процесс инициирования цепи определяет общую скорость реакции. Далее атом фтора может реагировать либо с новой молекулой олефина с образованием нового фторированного радикала (реакция 2) или вступить в реакцию рекомбинации с фторированным радикалом (реакция 4). При этом по реакции 4 происходит обрыв цепи. Объединение радикалов, которые получают по реакциям 1 и 2 приводит к получению продуктов димеризации (реакция 5).

Протекание реакций 1 и 2 было показано экспериментами, когда в реакциях с олефином участвовали кислород или хлор, а фтор присутствовал только в малых количествах, как инициатор. Так, сама по себе нерреакционная смесь тетрахлорэтилена (2,8 моль) и хлора (1,1 моль) была превращена в гексахлорэтан (с выходом 85%) в присутствии следов фтора (0,02 моль) (Схема 3) [5].

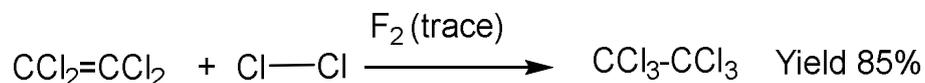
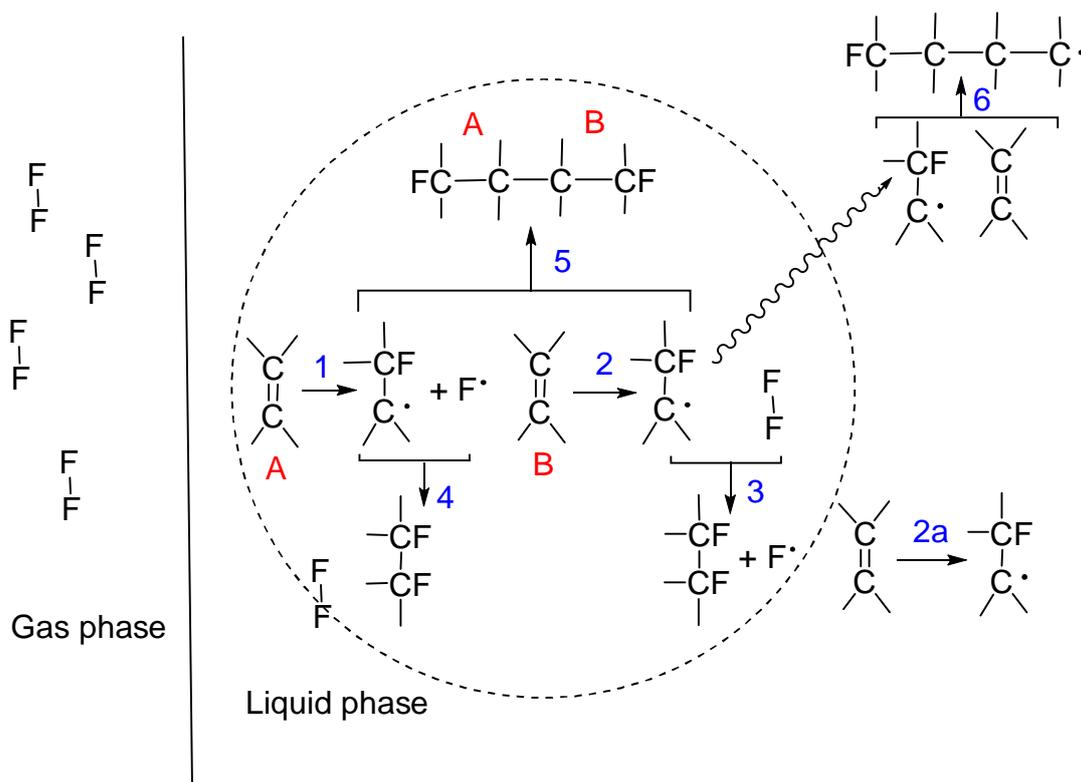


Схема 3.

Вся схема реакций 1-5 представлена в работе [6] (Рисунок 1). Было установлено, что образование более высоких продуктов рекомбинации, чем димеры, в процессе реакции перфторхлоролефинов с фтором не происходило (реакция 6).



**Рисунок 1.** Возможные реакции при взаимодействии галогенированных олефинов с фтором [6].

Считается, что рекомбинация радикалов (путь 5) или взаимодействие с новой молекулой фтора более вероятны, чем присоединение алкильного радикала к новой молекуле олефина с образованием полимера.

Таким образом, с помощью регулирования концентрации и скорости подачи фтора, а также изменения температуры проведения синтеза, можно направлять процесс в нужную сторону.

В Таблице 3 представлены результаты фторирования фторхлорэтиленов при различных температурах и соотношениях фтор-азотной смеси [6]. Во всех экспериментах скорость подачи фтора составляла 0,8 г/час.

**Таблица 3.** Результаты фторирования фторхлорэтиленов при различных температурах и соотношениях фтор-азотной смеси.

Алкен	N <sub>2</sub> /F <sub>2</sub> Соотношение	Темп. °С	Соотношение (мол.) C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> X <sub>4</sub> /C <sub>4</sub> F <sub>2</sub> X <sub>8</sub>	Выход димера (%)
CFCl=CFCI	8:1	-75	0,8	35
	8:1	-110	0,5	52
CF <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	8:1	-110	0,3	77

	45:1	-110	0,3	79
CF <sub>2</sub> =CFCl	8:1	-110	2	14
	8:1	-150	0,7	48
	45:1	-150	0,4	64

Открытые закономерности процесса фторирования галогеналкенов элементарным фтором имеют практическое применение (см. 4.1).

### 3. Методы фторирования

Наиболее полно обзоры классических методов фторирования элементарным фтором представлены Теддером в книге «Успехи химии фтора» [7], а также в «Методах органической химии» Houben-Weyl [8].

Главной задачей при прямом фторировании является отвод тепла реакции. Это достигается следующими путями:

- 1) пропусканием смеси фтора и инертного газа через охлажденную жидкость,
- 2) проведением реакции в присутствии измельченной металлической насадки,
- 3) проведением реакции в паровой фазе при разбавлении смеси большим количеством инертного газа.

В первом случае смесь фтора с инертным газом или чистый фтор барботируют через исходное соединение, растворенный в инертном растворителе, либо в отсутствие растворителя при пониженной температуре.

Применение инертных растворителей (хлорфторуглероды, фторуглероды, фтористый водород и др.) облегчает процесс, но вносит дополнительные сложности. Например, четыреххлористый углерод является хорошим растворителем, но он недостаточно инертен, в то же время фторуглероды хотя и инертны, но являются более слабыми растворителями органических соединений.

Метод в присутствии измельченной металлической насадки, состоит в пропускании паров органических соединений и разбавленного азотом фтора через реактор с насадкой из раздробленного металла. Назначение металлической насадки состоит в рассеивании тепла реакции, и поэтому фторирование протекает при низкой или умеренной температуре. Если фторирование проводят при высокой температуре, то не исключается, что на поверхности металла образуется слой фторидов элементов, и уже фторированная поверхность может действовать как фторирующий агент.

В различных исследованиях процессов фторирования температура процесса и степень разбавления азотом варьировалась в широких пределах.

Существуют и другие методики проведения фторирования элементарным фтором (прямое аэрозольное фторирование и т.д.). Примеры фторирования с использованием современных методов можно найти в работах [2, 9].

Интерес к прямому фторированию объясняется тем, что в этом случае не требуется сложный многостадийный синтез для получения целевого соединения. Можно сконструировать углеводородную молекулу, взяв за основу доступные компоненты, а потом попробовать заместить необходимые атомы водорода на фтор.

Так в работе Ш. Розена [10] описано замещение водорода на фтор у третичного атома углерода в сложных молекулах при низких температурах.

Например, при обработке транс-4-метилциклогексил р-нитробензоата (1) смесью 3-4% фтора и азота в качестве главного продукта был идентифицирован транс-4-фтор-4-метилциклогексил р- нитробензоат (2) с 60%м выходом (Схема 4).

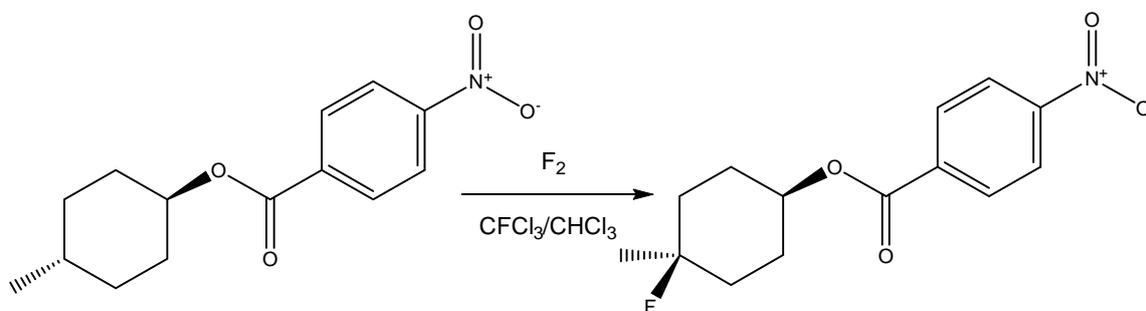


Схема 4.

Также в этой работе предложен метод получения важного класса фторированных соединений, а именно перфторалкилвиниловых эфиров (Perfluorovinyl ethers ( $R_f\text{OCF}=\text{CF}_2$ )) согласно Схеме 5:

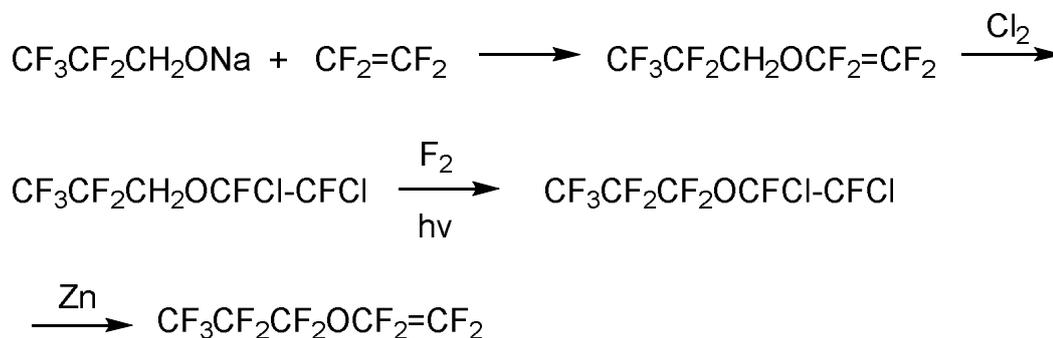


Схема 5.

Из 1,1,1,2,2 -пентафторпропанола и гидроксида натрия получали соль, которая затем взаимодействовала с тетрафторэтиленом с образованием винилового эфира. Для защиты



Группы X и Y на схеме 6 являются перфторалкильными или ацилфторидными (в большинстве случаев группы -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -COF или -CF<sub>2</sub>COF).

Элементарный фтор может выступать как один из химических инициаторов этих процессов [11,12].

Например, процесс окисления HFP схематично представлен на Схеме 7 [11]:

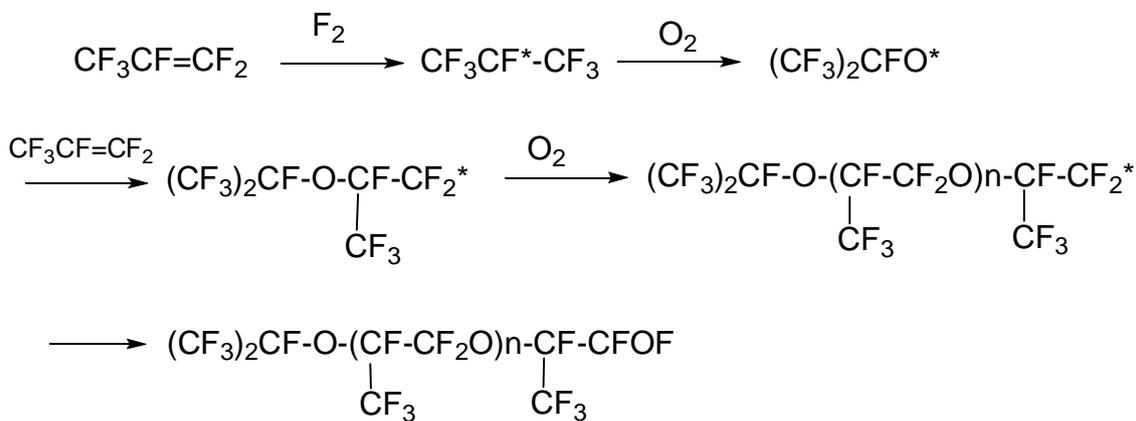
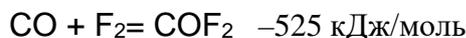


Схема 7.

#### 4.2. Каталитическое фторирование оксида углерода [13].

Газофазное фторирование оксида углерода включает две стадии:



Скорость второй стадии этого процесса – взаимодействия карбонилдифторида и фтора, может быть существенно увеличена при использовании катализатора или инициатора.

Полученный трифторметилгипофторит (ТФМГФ) может быть использован в процессах синтеза ПФПЭ в качестве инициатора [14] (Схема 6).

#### 4.3. Очистка перфторуглеродных жидкостей от непредельных и водородсодержащих полифторированных соединений газофазным фторированием [13].

В работе [13] приведено описание метода очистки полифторированных соединений от остаточного водорода и непредельных связей. В качестве примера приведен процесс фторирования Перфторметилциклогексана (ПФМЦГ), который содержал примеси водородсодержащих и непредельных соединений (Схема 8).

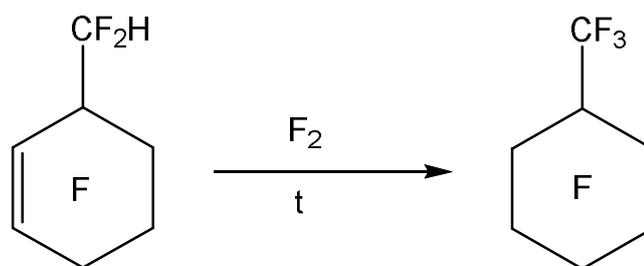


Схема 8.

В Таблице 4 приведены результаты фторирования ПФМЦГ на насадке NiF<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (мольное отношение ПФМЦГ: фтор = 1,4).

Таблица 4. Результаты фторирования ПФМЦГ на насадке NiF<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

№ оп.	Насадка	Температура, К	Степень деструкции субстрата, %	Степень очистки от недофторированных примесей, %
1	NiF <sub>2</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573	0,1	99,2
2	-«-	573	0,2	99,2
3	-«-	623	0,2	99,5
4	-«-	623	0,2	99,5
5	-«-	673	0,3	99,8
6	-«-	673	0,2	99,9

#### 4.4. Получение нейтральных перфторполиэфиров (ПФПЭ)

Процесс получения нейтральных ПФПЭ заключается в замене окончных ацилфторидных групп (X и/или Y, схема 6), которые получают в процессе жидкофазного окисления TFE или HFP (см. п. 4.1), на полностью фторированные (Схема 9) [15].

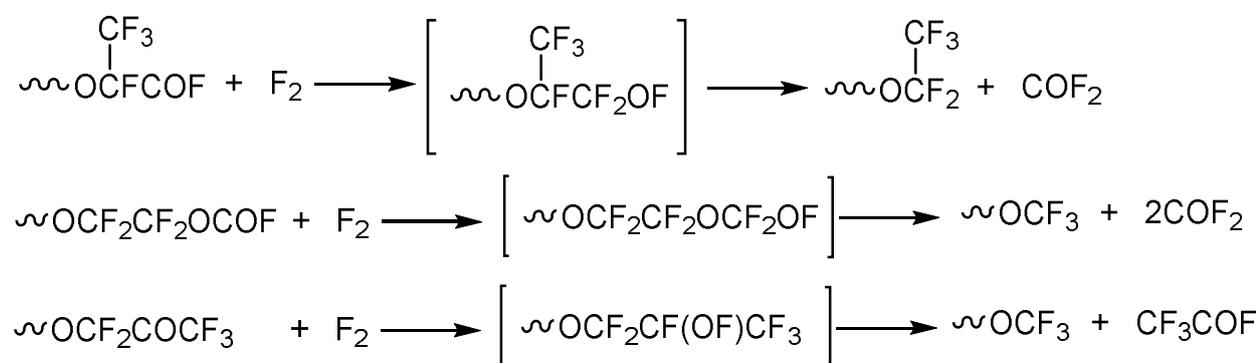


Схема 9 [15].

Реакции осуществляют путем барботирования фтор-азотной смеси через слой исходного ПФПЭ с ацилфторидными группами при небольшом повышенном давлении, либо при повышенной температуре (часто превышающей 200°C), либо при температуре ниже 100 °C с одновременным УФ-облучением.

Предполагается, что процесс проходит через промежуточную стадию образования гипофторитов (Схема 9).

### Литература

1. A Sheppard W.A., Sharts C.M., Organic Fluorine Chemistry, W.A. Benjamin, New York, **1969**.
2. Chambers R., Fluorine in Organic Chemistry, Blackwell Publishing Ltd, **2004**, ISBN 1-4051-0787-1.
3. Miller W., Dittman A. The Mechanism of Fluorination. I. Fluorine Sensitized Oxidation of Trichloro- and Tetrachloroethylene // J.Am.Chem.Soc.-**1956**.- v.78-p. 2793; b)
4. Miller W., Koch S. The mechanism of Fluorination III // J.Am.Chem.Soc.-**1957**.- v.79-p.3084.
5. Miller, William T., Koch, Stanley D., McLafferty, Fred W. The Mechanism of Fluorination. II. Free Radical Initiation Reactions. Fluorine-sensitized Chlorination and Oxidation // J.Am.Chem.Soc.-**1956**.-V. 78., Iss. 19.DOI: 10.1021/ja01600a050
6. Miller, William T., Stoffer James, Fuller George and Currie Andrew. The Mechanism of Fluorination IV. The Effect of Temperature and of Fluorine Concentration upon the Olefin Dimerization Reaction. A New Fluorination Apparatus. // J.Am.Chem.Soc.-**1964**-V. 86 – p.51
7. Tedder J.M., The fluorination of organic compounds using elementary fluorine. In: M. Stacey, J. C. Tatlow, and A. G. Sharpe (Eds.). Advances in Fluorine Chem. 2, 104–137 (**1961**).
8. Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. E 10a, 4th Edition Supplement: Organo-Fluorine Compounds - Fluorinating Agents and Their Application in Organic Synthesis, eds. Bernd Baasner, Thieme, **2014**, ISBN 3131815442, 9783131815446.
9. Okazoe, T. (**2018**). Perfluorination with F<sub>2</sub>. In: Hu, J., Umemoto, T. (eds) Fluorination. Synthetic Organofluorine Chemistry. Springer, Singapore, DOI: 10.1007/978-981-10-1855-8\_22-1.
10. Rozen S., Direct Fluorination of Organic Compounds with Elemental Fluorine. //Efficient Preparations of Fluorine Compounds, First Edition. Edited by Herbert W. Roesky, **2013**, John Wiley & Sons, Inc., p. 146.
11. B.N. Maksimov, V.V. Kornilov, B.A. Melnichenko, L.N. Kosareva. Perfluoropolyethers. Synthesis and Application. // Russian Journal of Applied Chemistry, **2009**, Vol. 82, No. 9, pp. 1706–1710. DOI: 10.1134/S107042720909033X.

12. D. Sianesi, P. A. Guarda, G. Marchionni, A Kinetic and Mechanistic Study of the Low-Temperature Fluorine-Initiated Copolymerization of Tetrafluoroethylene with Oxygen, *Macromolecules*, **1999**, Vol. 32, Iss. 23, pp. 7768-7780, DOI: 10.1021/ma9906985.
13. Vladimir Y. Zakharov. Chemistry and Technology of Polyfluorinated Organic Compounds Based on New Aggression Resistant Catalysts. // *Fluorine Notes*, Iss. 4(95), **2014**, [http://en.notes.fluorine1.ru/public/2014/4\\_2014/retro/index.html](http://en.notes.fluorine1.ru/public/2014/4_2014/retro/index.html).
14. Pat. US5258110, Process for preparing peroxidic perfluoropolyethers, **1993**.
15. Sianesi, D., Marchionni, G., De Pasquale, R.J. Perfluoropolyethers (PFPEs) from Perfluoroolefin Photooxidation. In: Banks, R.E., Smart, B.E., Tatlow, J.C. (eds) *Organofluorine Chemistry. Topics in Applied Chemistry*. Springer, Boston, **1994**, MA. DOI: 10.1007/978-1-4899-1202-2\_21.