

**УДК 661.48**

**НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ХИМИИ ФТОРА.  
СБОРНИК СООБЩЕНИЙ  
СООБЩЕНИЕ 2. ЧАСТЬ 1. ФТОРИРОВАНИЕ ВЫСШИМИ  
ФТОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ,  
КАТИОН-РАДИКАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ФТОРИРОВАНИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В.В. Корнилов

**Аннотация:** Рассмотрены процессы фторирования с использованием высших фторидов металлов переменной валентности (HVMF). Приведены возможные механизмы фторирования ароматических соединений различными высшими фторидами металлов переменной валентности.

**Ключевые слова:** фториды металлов переменной валентности, трифторид кобальта, трифторид марганца, тетрафторид церия, катион-радикальная теория фторирования.

**Введение**

Фторирование высшими фторидами металлов переменной валентности (HVMFs) является одним из немногих методов, которые позволяют проводить исчерпывающее фторирование органических соединений (т.е. полное замещение водорода на фтор, насыщение двойных связей, разрушение большинства функциональных групп). К таким фторидам относят трифторид кобальта, трифторид марганца, тетрафторид церия, дифторид серебра и ряд других. Также известен ряд комплексных фторидов, таких как  $KCoF_4$ ,  $CsCoF_4$  и другие.

Трифторид кобальта может быть получен из дифторида кобальта (см. Реакция 2, Схема 1), дихлорида кобальта или оксида кобальта через взаимодействие с элементарным фтором при температурах 200–300 °C. Высшие фториды марганца и церия могут быть получены аналогично.

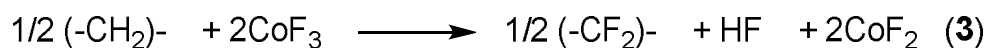
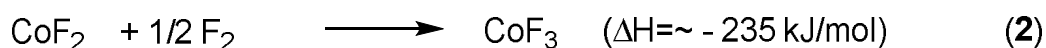
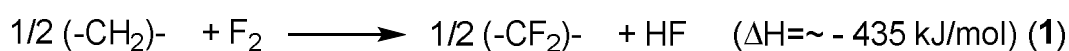
**1. Фториды металлов переменной валентности и их использование для синтеза  
фторорганических соединений**

Впервые о высших фторидах металлов переменной валентности (HVMFs) упоминалось в работе О. Руффа [1], который показал, что эти соединения являются сильными окислителями.

Потребность в перфторуглеродах для атомной промышленности в начале сороковых годов XX века привела к развитию интенсивных исследований по фторированию HVMFs. В результате этого появилось большое количество публикаций, посвященных применению данного метода. Подавляющее число публикаций описывают применение фторидов кобальта.

Основные приемы работы с HVMFs были описаны в работах Р. Фаулера [2], где были определены основные параметры фторирования трифторидом кобальта и предложены лабораторные и промышленные схемы установок для осуществления процессов.

Кроме того, Р. Фаулер показал, что общая теплота реакции фтора с органическим веществом распределяется примерно поровну между двумя стадиями - образованием трифторида кобальта и реакцией последнего с органическим веществом (Схема 1):



*Схема 1.*

Теплота реакции (1) была определена Л. Полингом [3] и составляла примерно -435 кДж/моль. Ф. Брикведде и М. Векслер [4] провели исследования теплоты реакции (2) и показали, что она равна примерно -235 кДж/моль (-56 ккал/моль).

Использование HVMFs для фторирования широкой номенклатуры органических соединений было достаточно подробно описано М. Стейси и Дж. К. Тэтлоу в книге «Успехи химии фтора» в 1960 г. (русское издание в 1964 г.) [5].

Реакции между HVMFs и органическими соединениями можно проводить как в жидкой, так и в паровой фазе.

В процессах, проводимых в жидкой фазе, фторирующий агент вводили в перемешиваемый и нагреваемый раствор или суспензию фторируемого вещества в инертном растворителе (обычно высококипящем фторуглероде). Метод в основном применялся для завершения исчерпывающего фторирования высококипящих соединений.

Наиболее широкое распространение получил процесс фторирования, в котором органическое соединение вступало в реакцию в виде пара. В результате взаимодействия углеводородов с трифторидом кобальта в жестких условиях (300-450 °С) обычно получали насыщенные перфторуглероды с неизменным в значительной степени углеродным скелетом. В качестве побочных продуктов присутствовали недофторированные соединения, содержащие один или два атома водорода, а также продукты деструкции; ненасыщенных соединений обычно не оставалось.

При фторировании в более мягких условиях количество полифторуглеводородов возрастает. В результате получается сложная смесь продуктов, поэтому данный метод для получения частично фторированных соединений не применяется.

В первоначальном варианте этого процесса [6] пары углеводородов в токе азота пропускали с постоянной скоростью над тонким слоем трифторида кобальта, помещенного в горизонтально расположенную трубку. Реакцию проводили при температуре 150-450 °С.

Позднее было обнаружено, что перемешивание трифторида кобальта в процессе реакции благоприятствует ее проведению. Это достигалось применением горизонтального цилиндрического реактора, снабженного соосной мешалкой с лопастями. Конструкции таких реакторов приведены в работе [7].

С целью интенсификации процесса предпринимались попытки проводить фторирование в перемешиваемом псевдооживленном слое [8]. Однако, судя по отсутствию дальнейших публикаций это направление развития не получило.

В работах [9-11] было описано фторирование органических соединений в вертикальных реакторах, наполненных высшими фторидами. Реакторы такой конструкции не содержали перемешивающих устройств, что упрощало конструкцию и повышало надежность.

Большое количество примеров фторирования различных соединений со ссылками на источники приведено в [5, 12, 13].

Наиболее хорошие результаты получены при фторировании углеводородов и, особенно, ароматических углеводородов. Причем в случае ароматических соединений (толуол, о-ксилол, нафталин, этилбензол и др.) выходы циклических перфторуглеродов могли достигать 60-85%.

При фторировании трифторидом кобальта хлорсодержащих соединений главным образом происходило замещение водорода и насыщение двойных связей. Атомы хлора могли сохраняться в составе соединения даже при фторировании при высоких температурах [5].

Иод полностью вытесняется даже из перфторалкилиодидов при обычных условиях фторирования. Бром занимает промежуточное положение. В зависимости от условий фторирования атомы брома могли как сохраняться в продуктах реакции, так и замещаться на фтор [5].

Фторирование соединений, которые имеют в своем составе функциональные группы и гетероатомы (за исключением галогенов), в большинстве случаев проходило неудачно, и в продуктах реакции обнаруживались только продукты деструкции.

Существует небольшое количество примеров относительно удачных попыток фторирования соединений с гетероатомами. К их числу можно отнести фторирование метилпиридинов на смесевом фториде  $\text{CsCoF}_4$ , которое описано в работе [14]. Основными

продуктами были соединения с пятичленными циклами – пирролидины (около 50%) (Схема 2, соединения 1 и 2) в смеси с фторзамещенными пиридинами (около 30%). Авторы объясняли появление пятичленных циклов через скелетную перегруппировку шестичленного кольца высокофторированных соединений, которая происходила из-за трудностей с образованием связи N-F.

Этими же авторами было проведено фторирование хинолина на трифториде кобальта и  $\text{CsCoF}_4$  [15]. В качестве основных продуктов были обнаружены перфторгептан и перфтор-1-азабицикло-[5,3,0]-декан (Схема 2, соединение 3), который появлялся в результате перегруппировки, аналогичной той, что приводилась в работе [14] при фторировании метилпиридинов.

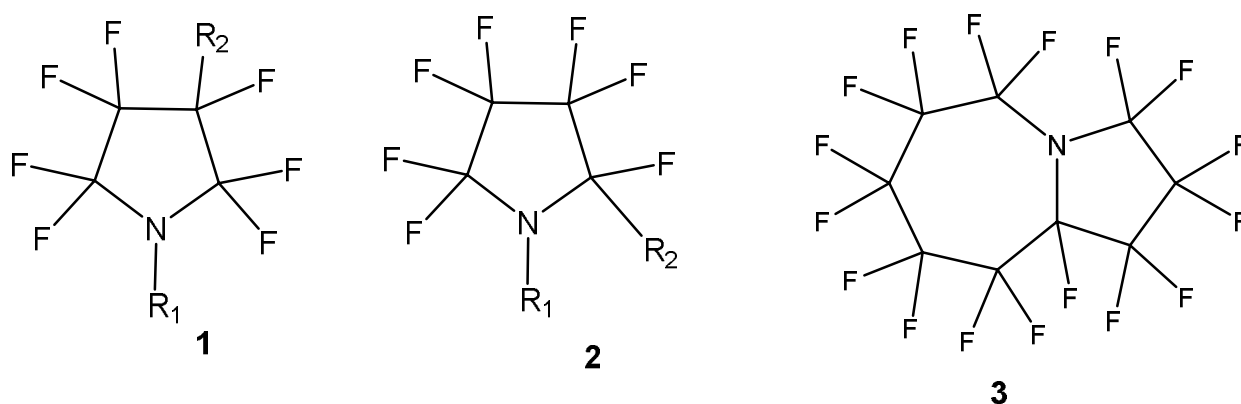


Схема 2.

Другие примеры фторирования соединений с функциональными группами и гетероатомами приведены в [13].

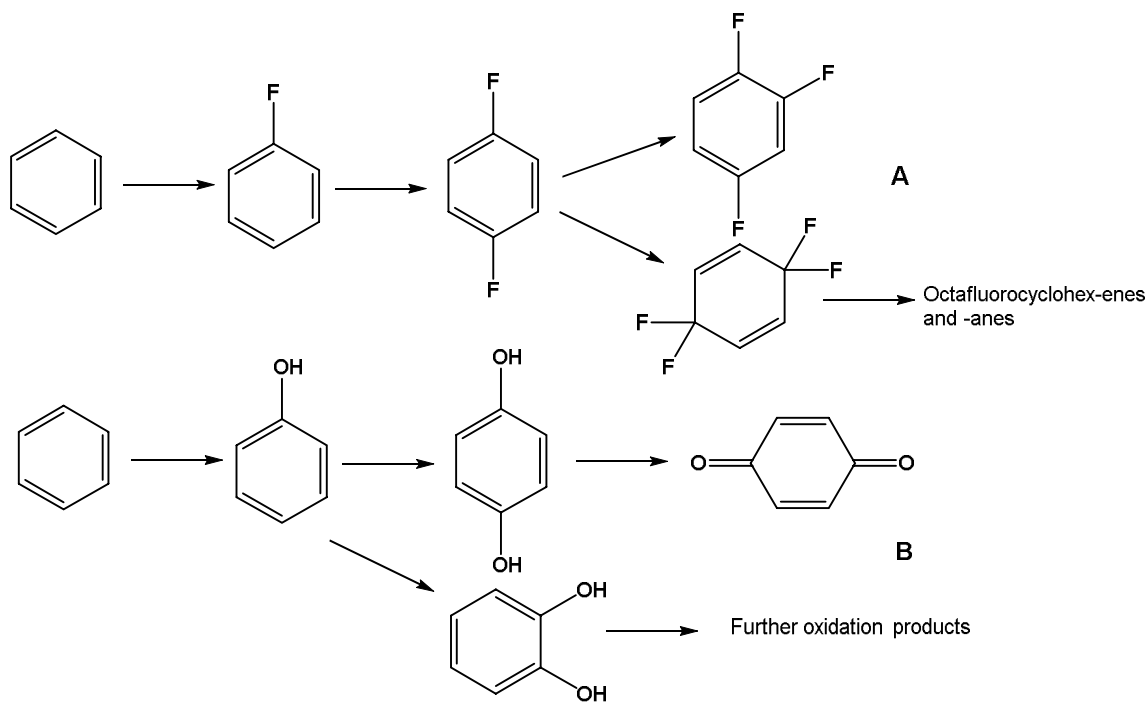
## 2. Возможные механизмы фторирования ароматических соединений

Механизм фторирования HVMFs отличается от механизма реакций взаимодействия с элементарным фтором. Так, в статье Миллера сообщалось, что продуктах реакции галогенолефинов с трифторидом кобальта не обнаружено продуктов димеризации олефинов [16], что отличалось от реакций с элементарным фтором [17].

В 1960 г. в «Успехах химии фтора» были опубликованы результаты фторирования бензола трифторидом кобальта при различных температурах [5]. На основании этих результатов был сделан вывод, что механизм процесса отличен от свободно-радикального. В качестве промежуточных продуктов были идентифицированы фторбензол, р-дифторбензол, а также исключительно 1,1,2,3,4,4,5,6-октафторциклогексен и 1,1,2,2,3,4,5,5,6-нонафторциклогексан, что маловероятно при свободно-радикальном механизме процесса.

Кроме того, состав продуктов при фторировании фторбензола и р-дифторбензола был аналогичен составу продуктов фторирования бензола.

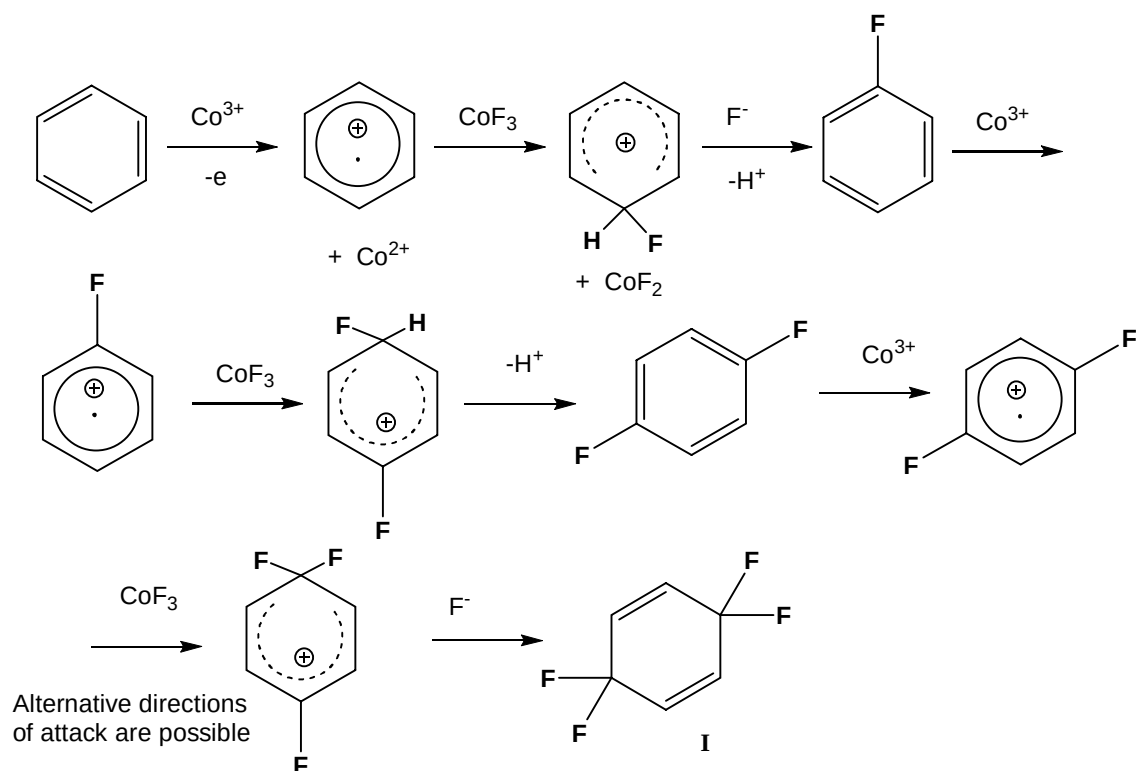
В 1972 г Д. Бурдон, И. Парсонс и Дж. К. Тэтлоу предложили механизм фторирования бензола трифторидом кобальта, который аналогичен на первых стадиях механизму окисления бензола в водной среде в присутствии катионов  $\text{Co}^{3+}$  (Схема 3) [18].



**Схема 3.** Начальные стадии процессов фторирования бензола (А) трифторидом кобальта и окисления бензола в водной среде (В) в присутствии катионов [18].

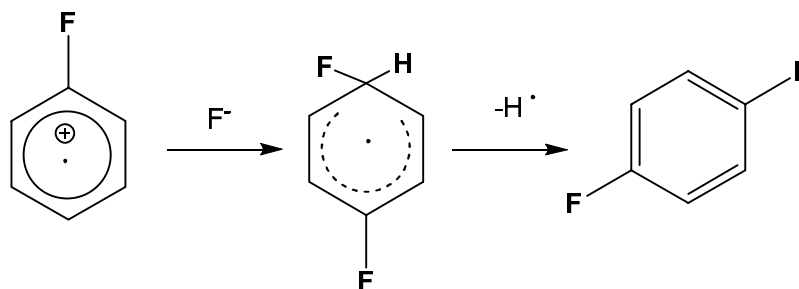
Была выдвинута гипотеза, что каждая реакция имеет 2 стадии:

- 1) Отрыв электрона от ароматического кольца ионом металла (в данном случае  $\text{Co}^{3+}$ , но возможно и другими ионами, например  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ) с образованием радикал-катиона.
- 2) «Гашение» радикал-катиона атомом фтора из трифторида кобальта или радикалом  $\text{OH}$  в случае окисления в водной среде (Схема 4).



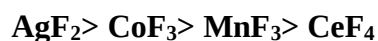
**Схема 4.** Возможный механизм фторирования бензола [18].

В тоже время авторы предложенного механизма допускали вероятность протекания параллельных процессов при фторировании ароматических соединений с «гашением» радикал-катиона не атомами фтора, а анионами фтора (Схема 5) [18].

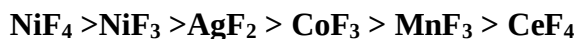


**Схема 5.** «Гашение» радикал-катиона анионом фтора

По аналогии с процессами окисления было предложена зависимость фторирующей способности высшего фторида от окислительного потенциала катиона металла. По силе фторирования HVMFs были расположены в соответствии с окислительным потенциалом в следующем порядке [18]:



В Houben-Weyl [13] приведен более расширенный ряд HVMFs, учитывающий фториды никеля.



Отмечено, что комплексные фториды всегда слабее простых фторидов при той же степени окисления металла [13].



Предположения о зависимости фторирующей способности HVMFs от окислительного потенциала металла имеют определенные экспериментальные подтверждения. В качестве примера можно привести данные по фторированию бензола высшими фторидами кобальта, марганца и церия. Если основными продуктами реакций бензола с трифторидом кобальта были полифторциклогексаны [5], то с трифторидом марганца – полифторциклогексены [19], а с тетрафторидом церия - полифторциклогексадиены и полифторароматические соединения [20] (Схема 6).

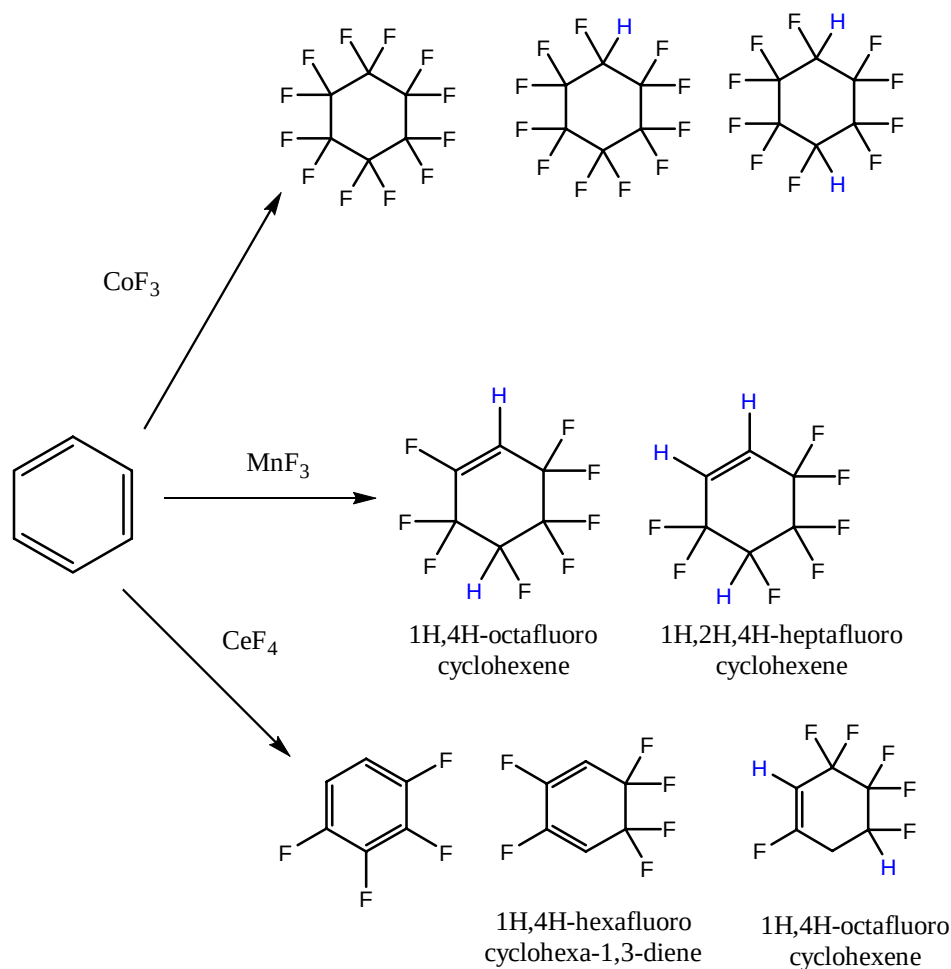


Схема 6.

Дальнейшее развитие катион-радикальная теория фторирования ароматических соединений получила в 1974 г. в работе Р. Чамберса с сотр. [21]. Было изучено фторирование гексафторбензола и ряда хлорфторпиридинов смесью трифторида кобальта и дифторида кальция (соотношение 1:1). В работе было сделано предположение о согласованности перехода электрона на катион металла с последующим "гашением" промежуточного катион-радикала атомом или ионом фтора. Такой переход мог происходить при расположении молекулы ароматического соединения параллельно поверхности кристалла трифторида кобальта (имеет форму октаэдра) на расстоянии соответствующему расстоянию Co-F.

По расчетам авторов результирующее электростатическое взаимодействие катион-радикала с соседними ионами является более предпочтительным на 50 ккал/моль. На основании расчетов спиновой плотности, распределения плотностей заряда возможных промежуточных соединений, а также на основании результатов экспериментов было сделано предположение о том, что катион-радикалы вероятнее всего "гасятся" ионами, а не атомами фтора. При этом было отмечено, что в слое трифторида кобальта не существует в виде свободных частиц ни анионов, ни атомов фтора.

В 1975 г. Д. Бурдон и И. Парсонс провели сравнение экспериментальных данных по фторированию ряда ароматических соединений с различными возможными сценариями протекания процессов, вытекающими из катион-радикальной теории [22]. Используя расчетные данные по распределению заряда и спиновой плотности исходных и возможных промежуточных соединений, авторы попытались установить механизм фторирования для бензола, бензотрифторида, нафталина, фенантрена и антрахинона. Для расчетов были применены методы CNDO/2 (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) и INDO (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием)

В качестве фторирующих реагентов использовали  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{KCoF}_4$ ,  $\text{LiCoF}_4$ ,  $\text{CsCoF}_4$ .

На основании исследований были сделаны следующие выводы:

1. Единого механизма фторирования различными HVMFs не существует; направление реакции определялось природой используемого фторида.
2. Катион-радикальная теория хорошо согласуется с экспериментальными данными при фторировании моноциклических ароматических соединений с использованием  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{KCoF}_4$ ,  $\text{LiCoF}_4$ . При использовании в качестве фторирующего реагента  $\text{CsCoF}_4$  однозначного направления реакции не существовало.
3. Результаты фторирования ароматических соединений с конденсированными кольцами невозможно объяснить исходя из расчетов по распределению заряда и спиновой плотности.



В качестве гипотезы было выдвинуто предположение использовать для объяснения механизма реакции данные по стабильности промежуточных образований.

Эти идеи нашли свое развитие в следующей работе этих же авторов [23], в которой сделана попытка объяснить различающиеся результаты фторирования на разных HVMFs. Было проведено исследование процессов фторирования пиридина и бензофурана на  $\text{CsCoF}_4$  и бензола на  $\text{CsTlF}_4$ .

Было обнаружено, что в продуктах реакций бензола с  $\text{CsTlF}_4$  и пиридина с  $\text{CsCoF}_4$  присутствовало значительное количество фторсодержащих ароматических соединений.

В случае фторирования бензола практически все полифторбензолы получались в результате последовательного замещения фтором атома водорода, который находился в орто-положении к уже внедренному фтору (Схема 7). Это сильно контрастировало с реакциями бензола с трифторидом кобальта, где основным промежуточным продуктом был 3,3,6,6-тетрафторциклогекса-1,4-диен (Соединение I, Схема 4).

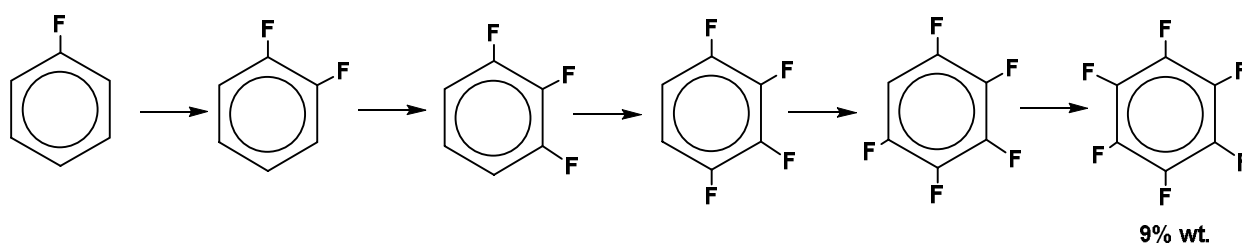


Схема 7.

Кроме того, требовало объяснений почти полное отсутствие водородсодержащих соединений в продуктах реакций  $\text{CsCoF}_4$  с нафталином, антраценом и другими полициклическими ароматическими соединениями с конденсированными кольцами. При этом, в продуктах реакций этих соединений с более сильным трифторидом кобальта водородсодержащие соединения оставались в значительных количествах.

Авторы попытались объяснить вышеприведенные результаты фторирования перегруппировкой радикала II через 1,2-миграцию фтора с последующим окислением и отрывом протона (либо до, либо после дальнейшей миграции протона). В результате такой 1,2-миграции получался 1,2-дифторбензол (Схема 8).

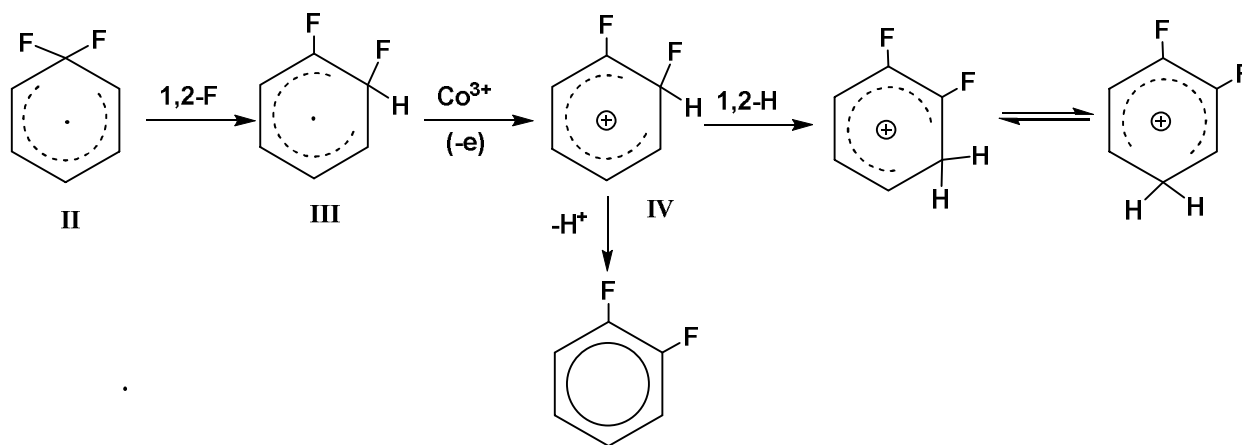


Схема 8.

Продолжение атаки анионами фтора приводило к тому, что последующий атом фтора направлялся в орто-положение по отношению к предыдущему и т.д. (Схема 7).

На основании расчетов по термодинамической стабильности промежуточных радикалов и катионов был сделан вывод о том, что 1,2-миграция (**II**→**III**, Схема 8) почти всегда приводит к более стабильному соединению с точки зрения термодинамики.

Разные механизмы реакций для рассматриваемых HVMFs (схемы 4 и 8) объяснялось различным строением кристаллической решетки фторидов, а также стабильностью промежуточных радикалов (ионов).

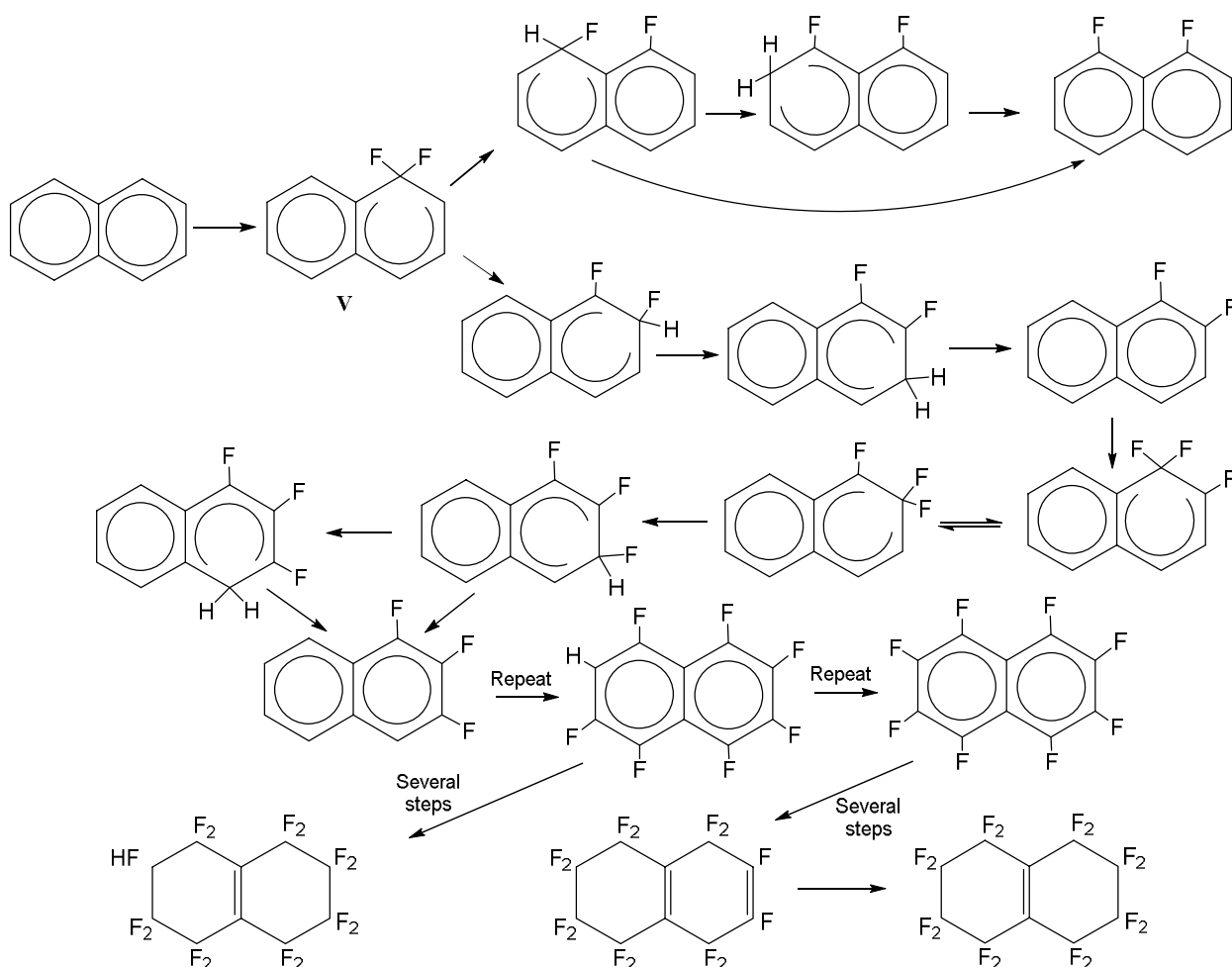
Авторы предположили, что после удаления электрона ионом металла для дальнейшего "гашения" органического производного ионом (атомом) фтора (Схема 4), необходимо наличие самого иона (атома) фтора на поверхности кристалла высшего фторида. Так как фтор в поверхностном слое постепенно исчерпывался (один атом на молекулу HVMFs), то должен был существовать путь транспортировки фтора из внутреннего пространства кристалла к поверхности.

Ключевое допущение заключалось в том, что время такой транспортировки у различных фторирующих агентов могло отличаться. Если такой процесс является достаточно медленным, то время жизни радикала **II** (Схема 8) может быть значительным, что создает возможность для 1,2-миграции, описанной выше.

Именно этим были объяснены результаты фторирования бензолов с  $\text{CsTlF}_4$  и пиридинов с  $\text{CsCoF}_4$ , где наблюдалось значительное количество ароматических соединений в продуктах реакций.

В реакциях с полициклическими аренами (нафталин, антрацен, фенантрен) промежуточные радикалы или ионы (например, **V**, Схема 9) из-за большей делокализации будут более стабильными относительно моноциклических ароматических соединений.

Поэтому время жизни таких радикалов (ионов) будет достаточно велико даже в условиях относительной доступности атомов (ионов) фтора.



**Схема 9.** Возможные главные направления фторирования нафталина на  $\text{CsCoF}_4$  и  $\text{KCoF}_4$ .

Механизм транспортировки фтора через кристаллические решетки различных HVMF был оставлен открытым для дальнейшего обсуждения.

Было сделано предположение, что в случае трифторида кобальта после превращения на поверхности кристаллов трифторида в дифторид небольшие ионы  $\text{Co}^{2+}$  могут мигрировать вглубь кристаллов. В этом случае на поверхности появляется новый слой трифторида кобальта, поэтому «гашение» происходит гораздо быстрее процесса 1,2-миграции.

В случаях  $\text{KCoF}_4$  и особенно  $\text{CsCoF}_4$  введение в кристаллы ионов  $\text{K}^+$  (или  $\text{Cs}^+$  соответственно) вызывало дополнительные пространственные затруднения доставки фтора к поверхности, что создавало предпосылки для 1,2-миграции.

$\text{KCoF}_4$ , и  $\text{CsCoF}_4$  имеют слоистые структуры (двухмерные слои с эмпирической формулой  $\text{CoF}_4^-$ , с ионами калия или цезия, размещенными между ними), и механизм доставки фтора на поверхность частицы в какой-то момент мог включать в себя движение атомов или

ионов фтора между слоями через промежутки между ионами К или Cs (информацию о строении кристаллической решетки  $KCoF_4$  см. [24]). Из-за особенностей структуры решеток, транспортировка фтора через  $CsCoF_4$  проходит еще медленнее, поэтому появляется больше времени для 1,2-миграции.

На основании своих исследований [22,23] Д. Бурдоном и И. Парсонсом были сделаны следующие заключения:

- при фторировании ароматического соединения могут происходить две последовательности реакций, причем преобладающая из них определяется наличием фтора на поверхности HVMF и стабильностью радикала **II** (или соответствующего катиона) в случае фторирования бензола (Схема 7) или аналогичных радикалов (катионов) при фторировании других аренов.

- у радикалов типа **II** есть два пути дальнейшего превращения - либо окисление с последующим гашением ионами фтора, либо 1,2-миграция фтора. Ни один из них не является единственным путем до тех пор, пока весь процесс фторирования ароматического соединения не завершится.

- стабильность определенных типов радикалов или катионов вполне может изменяться в зависимости от степени фторирования, и поэтому возможно, что во время фторирования процесс фторирования может измениться с преимущественно 1,2-миграции на "гашение" или наоборот

### Литература

1. Ruff O., Asher E. Fluorides of the eight group of the periodic system, Z. Anorg. Chem., 1929, v.183, pp. 193-213.
2. Fauler R., Burford W., Hamilton J., Sweet R., Weber C, Kasper J., Litant L. Synthesis of fluorocarbon, Ind. Eng. Chem., **1947**, V. 39, p.292-298.
3. Pauling Linus. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals, 2nd Edition. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., **1940**.
4. Jessup Ralph S., Brickwedde F. G. and Wechsler Martin T., Heat of Fluorination of Cobaltous Fluoride, and the Heats of Reaction of Cobaltic Fluoride with Hydrogen and with Bis(trifluoromethyl)benzene, Journal of Research of the National Bureau of Standards, V. 44, **1950**. DOI: 10.6028/jres.044.039.
5. Stacey M., Tatlow J. C. and Sharpe A. G. (Eds.): Advances in Fluorine Chemistry. London: Butterworths **1960** (vol. 1), **1961** (vol. 2), **1963** (vol. 3).
6. Fauler R., Burford W., Hamilton J., Sweet R., Weber C, Kasper J., Litant L. Synthesis of fluorocarbon, Ind.Eng.Chem., **1947**, V.39, p.292-298.

7. Benner R., Benning A., Downing F., Irwin C., Johnson K., Linch A., Parmellu H., Wirth W. Fluorocarbons by fluorination of hydrocarbons with cobalt trifluoride, *Ind. Eng. Chem.*, **1947**, V.39, p.329.
8. Pat. GB1281822, Improved fluorination process, **1972**.
9. Asovich V.S., Kornilov V.V., Kostajev R.A., Mel'nichenko B.A., Maruev A.V., Maximov B.N., Fluorination of hydrocarbons by highest fluorides of cobalt, manganese and cerium, *Zhurnal Organichnoi Khimii* (Russian Journal of Organic Chemistry), Vol. 30, Is. 8, **1994**, p. 1221.
10. Asovich V.S., Kornilov V.V., Maximov B.N., Fluorination of ethylene by highest fluorides of cobalt, manganese and cerium, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Russian Journal of Applied Chemistry), Vol. 67, Iss. 1, **1994**, p. 107-111.
11. Asovich V.S., Kornilov V.V., Kostajev R.A., Maximov B.N., Fluorination of methane and its fluoroderivatives by cobalt trifluoride, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Russian Journal of Applied Chemistry), Vol. 67, Iss. 1, **1994**, p. 103-107.
12. Kornilov V.V., Kostajev R.A., Maximov B.N., Mel'nichenko B.A., Fiodorova T.E., Fluorination organic compounds by Cobalt Trifluoride. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Russian Journal of Applied Chemistry), Vol. 68, Iss 9, **1995**, p. 1409-1417.
13. Baasner B. et al.: **1998**, 4th Edition, Methods of organic chemistry (Houben-Weyl), E 10 a: Organo-Fluorine Compounds, A. Fluorinating Agents, 25. Introduction of Fluorine with High-Valency Oxidizing Metal, p.655-678, DOI: 10.1055/b-0035-111190.
14. Plevey R. G., Rendell R. W., Tatlow J. C., Fluorinations with complex metal fluorides. Part 7. Fluorinations of the methyl pyridines with caesium tetrafluorocobaltate, *Journal of Fluorine Chemistry*, Volume 21, Issue 3, **1982**, Pages 265-286, ISSN 0022-1139, DOI: 10.1016/S0022-1139(00)81512-2.
15. Plevey R. G., Rendell R. W., Tatlow J. C., Fluorinations with complex metal fluorides Part 8. Ring rearrangement in the fluorinations of quinoline with caesium tetrafluorocobaltate and with cobalt (III) fluoride, *Journal of Fluorine Chemistry*, Volume 21, Issue 4, **1982**, Pages 413-428, ISSN 0022-1139, [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)81454-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)81454-2).
16. Miller W., Ehrenfeld R. et al, *Ind. Eng. Chem.*-**1947**. V.39, p. 401.
17. Miller W., Koch S., The mechanism of Fluorination III, *J.Am.Chem.Soc.*, **1957**, V.79, p. 3084.
18. Burdon J., Parsons I. W., Tatlow J. C., Fluorinations with High Valency Metal Fluorides and By the Electrochemical Method, *Tetrahedron*, **1972**, Vol. 28, pp. 43-52, [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(72\)80053-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(72)80053-X).
19. Fear E., Thrower J. Organic fluorine compounds I. Fluorination of benzene with manganic fluoride to give some polyfluorocyclohexenes, *J. Appl. Chem.*, **1955**, Vol.5, pp. 353-358.

20. Hudson A.G., Pedler A.E., Tatlow J.C., The fluorination of benzene over cerium tetrafluoride, *Tetrahedron*, Vol. 25, Iss. 18, **1969**, pp. 4371-4374, ISSN 0040-4020, [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)82976-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)82976-8).
21. Chambers R.D., Clark D.T., Holmes T.F., Musgrave W.K., Ritchie I., Polyfluoroheterocyclic compounds. Part XXIII. Monoenes and dienes derived by the fluorination of hexafluorobenzene and of perfluoro- and chlorofluoro-heteroaromatic compounds. A mechanism for fluorination by cobalt fluorides, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 114-125, <https://doi.org/10.1039/P19740000114>
22. Burdon J., Parsons I.W., The consequences of cation radical fluorination theory - I: A comparison of various theoretical scenarios with experiment for carbocyclic-aromatics, using CNDO/2 and INDO calculations, *Tetrahedron*, Volume 31, Issue 19, **1975**, Pages 2401-2422, ISSN 0040-4020, [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(75\)80246-8](https://doi.org/10.1016/0040-4020(75)80246-8).
23. Burdon J., Parsons I.W., The consequences of cation-radical fluorination theory - II: Fluorination pathways with less-reactive reagents, *Tetrahedron*, Volume 36, Issue 10, **1980**, Pages 1423-1433, ISSN 0040-4020, [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(80\)85057-5](https://doi.org/10.1016/0040-4020(80)85057-5).
24. The Materials Project, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1211851#summary>.