

Поступило в редакцию: Июль, 2011

УДК 547.221

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРАЛИФАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОХЛОПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ

О.С. Андриенко^{1,2}, В.В. Жук¹, Т.Д.Малиновская¹, Н.Ф. Мингалимов¹, В.И.Сачков^{1,3},
В.А. Яновский¹

1) Обособленное структурное подразделение "Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д.Кузнецова" Томского государственного университета, 634050, Россия, г. Томск, пл. Новособорная, 1, тел. (3822)413799, e-mail: itc@spti.tsu.ru

2) Учреждение Российской академии наук Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева Сибирского отделения РАН, 634021, Россия, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

3) Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН, 659322, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1

Аннотация. В работе представлено исследование процесса получения фторалифатических сульфохлопроизводных методом фотохимического сульфохлорирования. Найдены оптимальные условия синтеза и изучена реакция взаимодействия дифторметана, Cl_2 и SO_2 .

Ключевые слова: фторалифатические сульфокислоты, сульфохлорирование, фторалкансульфохлориды.

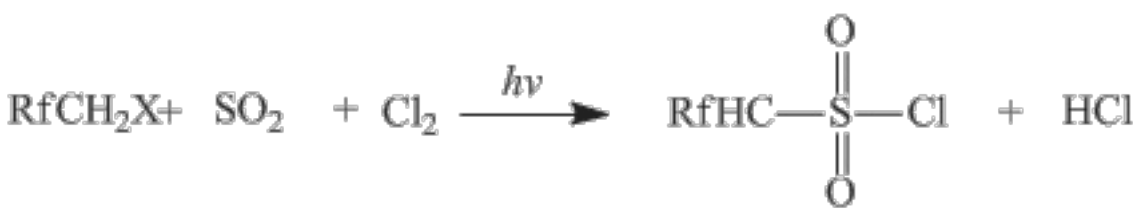
Фторированные алифатические сульфокислоты и их производные находят широкое применение в синтезе лекарственных веществ, пестицидов, в качестве кислотных катализаторов различных органических реакций, как биологически активные вещества [1, 2], а также в сельском хозяйстве [3]. Однако существующие в настоящее время методы синтеза этих соединений обладают рядом существенных недостатков таких как: низкие выходы, жесткие условия синтеза и сложность выделения, что обуславливает высокую стоимость данных продуктов на мировом рынке и значительно ограничивает их производство. Так, например, наиболее разработанным способом получения дифторметансульфокислоты, на сегодняшний день, является сульфирование дифторхлорметана сульфитом натрия. Реакция проводится в автоклаве в течение 20 часов при температуре 120-150°C и давлении 80-150 атм., при этом выход целевого продукта обеспечивается на уровне не более 50% [2].

Таким образом, поиск принципиально новых путей синтеза фторированных алифатических сульфокислот является актуальной научно-технической задачей.

Нами впервые было осуществлено сульфохлорирование фторалифатических углеводородов.

Цель данной работы заключается в разработке нового способа синтеза фторалкансульfoxлоридов из фторалканов, хлора и сернистого ангидрида.

Реакция проводилась в проточном кварцевом фотохимическом реакторе, оснащённом рубашкой. Реакцию сульфохлорирования проводили как в газовой, так и в жидкой фазе, при этом в качестве растворителя использовался четырёххлористый углерод. Температура варьировалась от -20 до +50°C. Под действием УФ-излучения происходит радикальная реакция взаимодействия дифторметана, Cl₂ и SO₂. В качестве источника УФ-излучения использовали УФ-лампы с (λ=254 нм, λ=310 нм).



где Rf = F, CF₃, C₂F₅; X = H, F).

Результаты опытов получения фторалкансульfoxлоридов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия и выход реакции прямого фотохимического сульфохлорирования алифатических углеводородов.

#	Исходный фторалкан		Состав реакционной смеси, моль на 1 моль фторалкана		Т, °С	Выход, %
	Rf	X	Cl ₂	SO ₂		
1	F	F	0.5	1.5	25	46
2	F	F	1	1.5	25	44
3	F	F	1	2	25	40
4	F	F	1	3	25	42
5	F	F	1	1.5	0	36
6	F	F	1	1.5	40	31

7	F	H	1	1.5	25	60
8	CF ₃	F	1	1.5	25	43
9	CF ₃	H	1	1.5	25	51
10	CF ₃	H	0.75	2	25	55
11	CF ₃ CF ₂	H	0.75	1.5	25	45
12	CF ₃ CF ₂	H	1	1.5	25	43
13	CF ₃ CF ₂ CF ₂	H	1	1.5	25	30
14	CF ₃ (CF ₂) ₆	H	1	1.5	25	24

Как видно из результатов приведённых в таблице 1, наиболее эффективным является проведение реакции при комнатной температуре и соотношении реагентов: фторуглеводород: $Cl_2:SO_2=1:1:1.5$.

Предложен новый метод синтеза фторалкансульфохлоридов. Структуры всех полученных соединений доказаны с помощью спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа поддержана грантом министерства образования и науки РФ АВЦП 2.1.1/2430 и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (Проекты 02.740.11.0257 и П74).

Список литературы

1. Filler R., Kobayashi Y., Yagupolskii Y. L. Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biological Applications. – Amsterdam: Elsevier, 1993.
2. Ojima I., McCarthy J. R., Welch J. T. Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry. – Washington, DC: Eds, 1996.
3. Banks R. E. Fluorine in Agriculture. – Sale, Cheshire, U.K: Fluorine Technology Limited, 1995.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии С.М. Игумновым