

Поступило в редакцию: апрель 2011

УДК апрель 2011

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРЕНОВ

Л.С. Кобрина

Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского отделения РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9.

e-mail: kobrina@nioch.nsc.ru

Аннотация. Рассмотрены реакции полифторароматических соединений с широким кругом радикалов разной полярности и стерических требований. К этим реакциям приложимы традиционные представления, предусматривающие промежуточное образование циклогексадиенильных радикалов (полифторированных радикальных σ -комплексов). Специфика радикальных реакций полифтораренов проявляется как в преимущественной димеризации радикальных σ -комплексов, так и во впервые обнаруженной на примере этих радикалов изомеризации, реализующейся путем 1,2-миграции атома фтора.

Ключевые слова: радикальные реакции, полифторированные циклогексадиенильные радикалы, 1,2-миграция атома фтора.

Радикальные реакции являются одним из основных типов взаимодействия в органической химии, интерес к которым обусловлен тем, что свободнорадикальный механизм может реализоваться для самых разнообразных реакций, имеющих приложение в синтезе и практике.

Полифторароматические соединения с позиций изучения механизма радикальных реакций в ароматическом ряду являются принципиально новым типом объектов, позволяющих исследовать влияние на механизм радикальных реакций некоторых эффектов, отсутствующих в углеводородных системах. В первую очередь это связано с возможностью радикальной атаки по положению ароматического кольца, занятому атомом фтора, и, соответственно, с влиянием атома фтора как *ипсо*-заместителя на ее скорость и ориентацию, а как геминального заместителя в промежуточно образующихся радикальных σ -комплексах - на пути их превращения. Во-вторых, это вопрос совокупного влияния на указанные характеристики реакций атомов фтора, находящихся не в атакуемом, а в иных положениях ароматического субстрата и, соответственно, в ненасыщенной части интермедиата.

Систематическое исследование радикальных реакций базовых полифтораренов – гексафторбензола, октафтортолуола, декафтордифенила и октафторнафталина (ОФН) с широким кругом радикалов с варьируемыми полярностью и стерическими требованиями позволило судить о характере влияния этих факторов на основные направления радикальных реакций в ряду полифтораренов и обосновать возможность перенесения общепринятых представлений о механизме реакций этого типа в ряду нефторированных аренов и галогенаренов на полифторарены [1,2].

Реакции полифторированных соединений бензольного ряда

Для радикальных σ -комплексов, образующихся в реакциях полифторароматических соединений с алкильными и арильными радикалами, как содержащими, так и не содержащими атомов фтора, характерны три основных пути стабилизации в зависимости от полярных свойств радикала, метода его генерирования и условий проведения реакции: дефторирование с образованием продуктов гомолитического замещения, димеризация и рекомбинация.

Взаимодействие гексафторбензола в инертной атмосфере с метильным радикалом, генерированным термолизом пероксида ди-*трет*-бутила [3] (140°C), приводит к преимущественному образованию смесей пространственных изомеров бис(метил)-перфтортетрагидробифенилов (**3a-5a**), дефторированием которых с количественным выходом получены соответственно 4,4'-, 3,4'- и 3,3'-бис(метил)октафторбифенилы (**6a-8a**). Строение этих продуктов означает, что вслед за присоединением метильного радикала к гексафторбензолу имеет место димеризация как первоначально образующегося σ -комплекса (**1a**), так и образующегося из него в результате перегруппировки с миграцией атома фтора σ -комплекса (**2a**), а также их рекомбинация (схема 1) [3].

При взаимодействии гексафторбензола с метильным радикалом, генерированным из пероксида ацетила при 80 °С основным продуктом реакции [4,5] является смесь пространственных изомеров производного тетрагидродифенила **3a**. Продукты рекомбинации **4a** и **5a**, обязанные своим происхождением изомеризации первоначально образующегося σ -комплекса **1a**, получают в этом случае в незначительном количестве, что обусловлено, по-видимому, легкостью разложения пероксида ацетила и, как следствие, относительно низкой температурой проведения его реакции с гексафторбензолом. Это обстоятельство приводит и к низкой скорости перегруппировки σ -комплекса с миграцией атома фтора. Другой причиной такого протекания реакции может быть более высокая скорость разложения перекиси ацетила по сравнению с перекисью ди-*трет*-бутила, приводящей к высокой концентрации σ -комплекса в растворе и, как следствие, понижению времени его жизни и, соответственно, понижению скорости перегруппировки. Различие путей превращения σ -комплекса, отвечающего присоединению к гексафторбензолу метильного радикала, генерированного из разных источников (ароматизация [6] в реакциях C_6F_6 с CH_3NO_2 при 550°C и рекомбинация [3] в реакциях с пероксидами ацетила и ди-*трет*-бутила), определяется наличием или отсутствием в реакционной среде радикала, способного эффективно отрывать атом фтора от sp^3 -гибридного атома углерода радикального σ -комплекса.

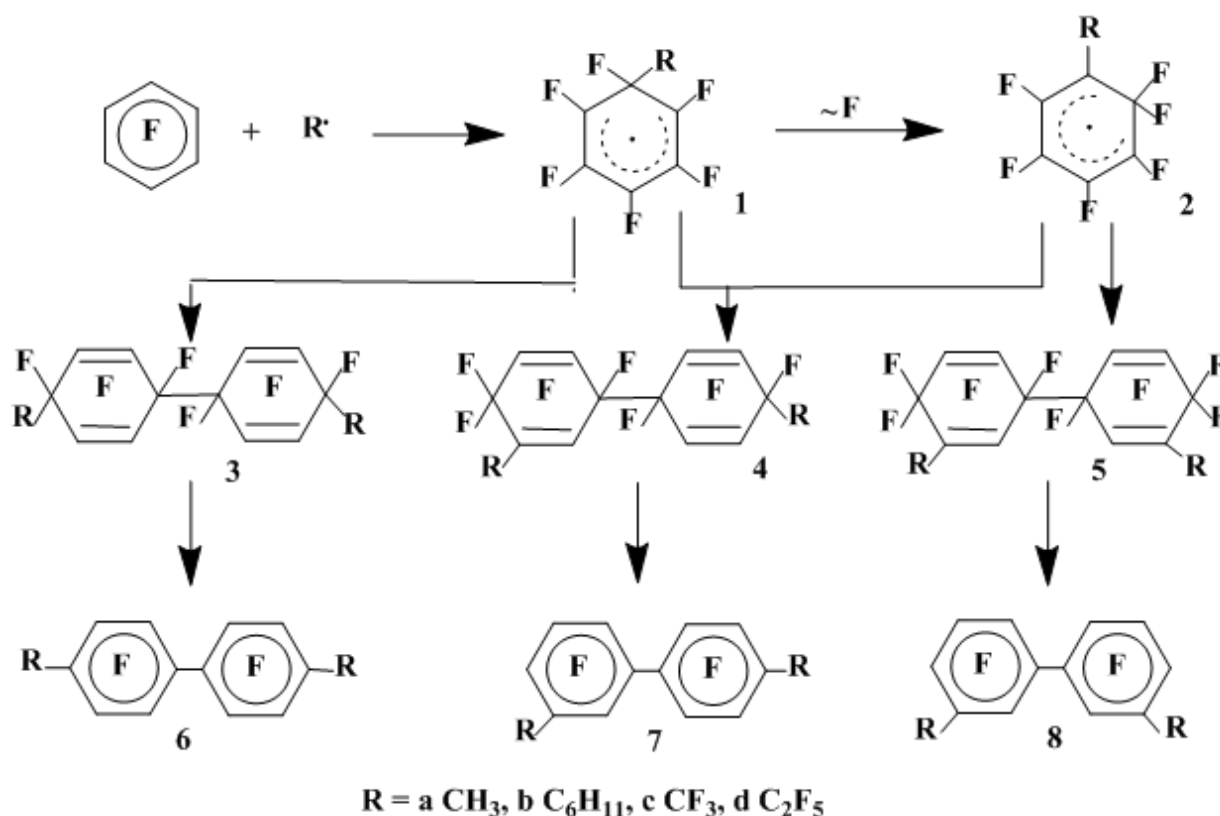
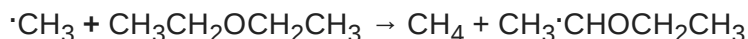
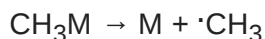
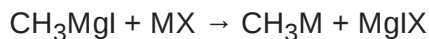


Схема 1

Гомолитическое замещение атома фтора в полифторароматических соединениях становится основным направлением реакции, когда в качестве источника метильного радикала используется система метилмагниййодид - галогенид серебра или меди в диэтиловом эфире (механизм генерирования метильного радикала в этих условиях описан в работах [7,8,9]), что связано с наличием в реакционной среде агентов, эффективных в отношении ароматизации радикальных σ -комплексов с удалением геминального атома фтора, например, восстановленных металлов. Наряду с метилсодержащими соединениями в этой реакции образуются продукты замещения атома фтора в полифтораренах вторичным радикалом -

этоксипентильным, который генерируется, по-видимому, в результате атаки метильным радикалом диэтилового эфира [10,11]:



Изомерный состав продуктов **метирирования октафтортолуола** характеризуется соотношением *о:м:п* = 37:24:39. В ряду субстратов типа $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$) наблюдается зависимость соотношения двух указанных конкурирующих реакций радикального замещения фтора [12] от характера заместителя X: при переходе от $\text{X} = \text{F}$ к $\text{X} = \text{CF}_3$ и далее к $\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5$ уменьшается выход метилзамещенных и увеличивается выход 1-этоксипентилзамещенных продуктов, причем в случае декафторбифенила образуются почти исключительно изомерные 1-этоксипентилнафторбифенилы (схема 2).

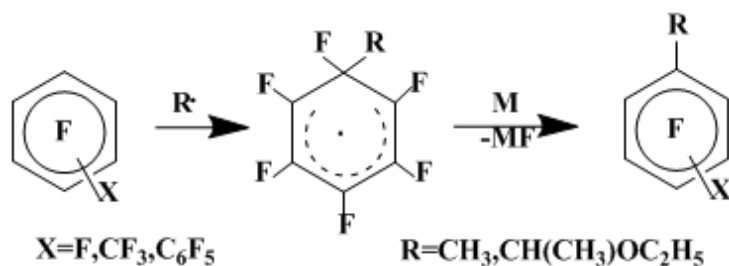


Схема 2

Гексафторбензол взаимодействует с **циклогексильным** радикалом, генерированным термическим разложением (140°C) ди-*трет*-бутилпероксида в циклогексане, преимущественно по пути, включающем рекомбинацию и димеризацию первично образующихся σ -комплексов **16** и их изомеров **26**, возникающих в результате миграции атома фтора из sp^3 -гибридного узла в соседнее положение (схема 1). Подобно приведенным выше случаям реакций гексафторбензола с метильным радикалом, генерированным термолизом пероксидов, продукты рекомбинации σ -комплексов присоединения к C_6F_6 циклогексильного радикала являются смесями пространственных изомеров [13], дефторирование которых приводит к изомерным дициклогексил-октафторбифенилам **66** - **86**.

Однако проведение реакции гексафторбензола с циклогексильным радикалом в присутствии соединений, обеспечивающих возможность ароматизации первичного σ -комплекса (димера пентафторфеноксильного радикала, молекулярного кислорода, гидропероксида ди-*трет*-бутила), приводит к образованию наряду с продуктами рекомбинации σ -комплексов **36-56** заметных количеств циклогексилпентафторбензола (20%). Агентом, отрывающим атом фтора от радикального σ -комплекса, является, вероятно, пентафторфеноксильный радикал, превращающийся при этом в гексафторциклогексадиенон. Возможность участия пентафторфеноксильного радикала в ароматизации радикальных σ -комплексов, связанной с отрывом атома фтора, находится в согласии с данными об эффективности пентафторфенола в качестве добавки, увеличивающей вклад процесса замещения при фенилировании полифторароматических соединений [14]. В условиях радикальной реакции пентафторфенол может легко превращаться в пентафторфеноксильный радикал [15] (схема 3).

В процесс ароматизации могут легко вовлекаться как первичные σ -комплексы, так и их изомеры, образующиеся в результате перегруппировки с миграцией атома фтора. При этом соотношение продуктов димеризации и рекомбинации σ -комплексов не зависит от того, проводится реакция в атмосфере инертного газа или в присутствии кислорода воздуха. Такое, очевидно, возможно лишь в том случае, если оба типа σ -комплексов дефторировуются примерно с одинаковой скоростью.

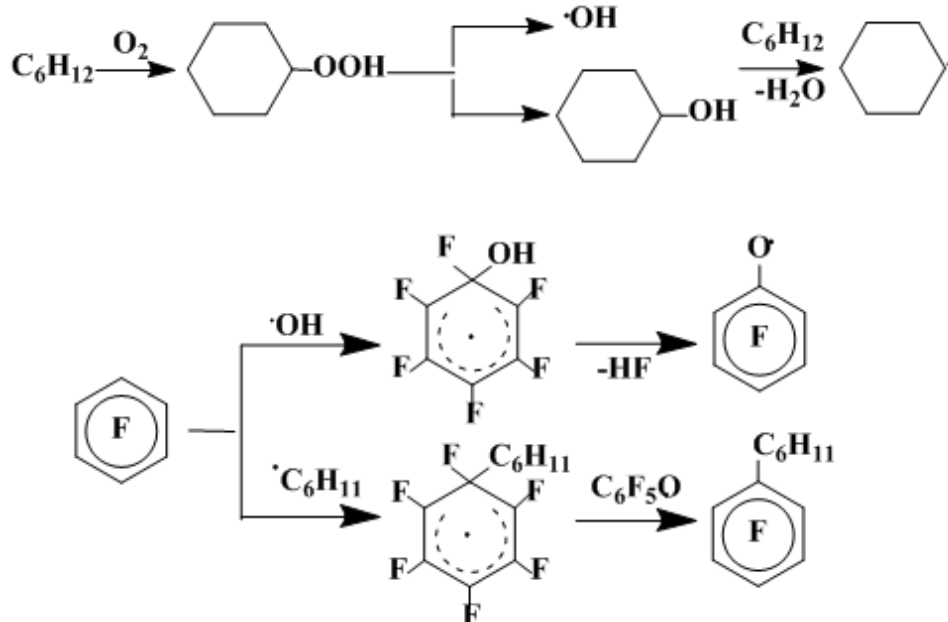


Схема 3

При взаимодействии **гексафторбензола** с **трифторметильным** и **перфторэтильным** радикалами, генерированными термолизом (80°C) соответственно пероксидов перфторацетила и перфторпропионила [3,4,5], в качестве основных продуктов реакции образуются димеры σ -комплексов, являющиеся, по-видимому, смесями пространственных изомеров. Их дефторирование с количественным выходом приводит к перфтор-4-4'-бис(алкил)бифенилам **6с,d** (схема 1).

Строение полученных полифторбифенилов свидетельствует о том, что, в отличие от аналогичных реакций водородсодержащих алкильных радикалов, σ -комплексы, образующиеся при присоединении к гексафторбензолу перфторалкильных радикалов, не претерпевают перегруппировки с миграцией атома фтора.

Довольно сложно протекает взаимодействие **декафторбифенила** с **трифторметильным** радикалом, генерированным термолизом пероксида трифторацетила [16].

Наряду со сложной смесью димеров σ -комплексов (13%), отвечающих присоединению трифторметильного радикала к декафторбифенилу, дефторированием которой количественно получены перфторбис(фенил)бис(метил)бифенилы, образуется смесь перфторфенил(диметил)циклогексадиенов (**9-11**) (18%), являющихся смесями геометрических изомеров, обусловленных взаимным пространственным расположением трифторметильных групп. Образование указанных соединений означает, что радикальные σ -комплексы, образующиеся в ходе этой реакции, стабилизируются не только путем димеризации, но и путем рекомбинации с трифторметильными радикалами (схема 4).

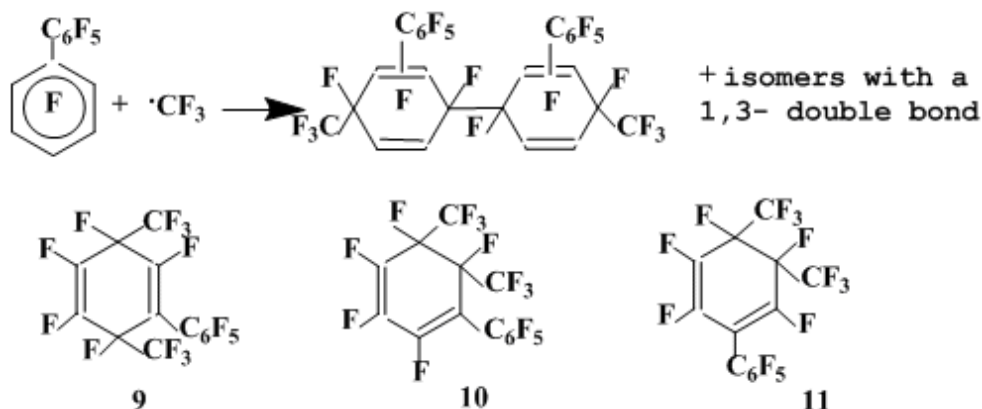


Схема 4

Как и в случае реакций гексафторбензола с $\cdot CF_3$ и $\cdot C_2F_5$, σ -комплексы, образующиеся в результате присоединения $\cdot CF_3$ к декафторбифенилу, не претерпевают перегруппировки с 1,2-

миграцией атома фтора.

Взаимодействие **гексафторбензола** с **перекисью бензоила** в зависимости от условий реакции [17] приводит к образованию от 6 до 50% димеров радикальных σ -комплексов присоединения фенильного радикала к гексафторбензолу (**12** и **13**), дефторирование которых дает кватерфенилы (**16** и **17**), строение которых свидетельствует о перегруппировке первоначального σ -комплекса с 1,2-миграцией атома фтора (таблица 1, схема 5).

Таблица 1. Взаимодействие перекиси бензоила с гексафторбензолом [17]

Концентрация перекиси	Т °С	Время, час	Выход %		Соотношение 16 и 17
			$C_6H_5C_6F_5$	$C_{24}H_{10}F_{12}$	
0.0125	60	200	17	50	49:39
0.025	80	72	43.5	25	22:42
0.025	80	100	62.5	6	8:55

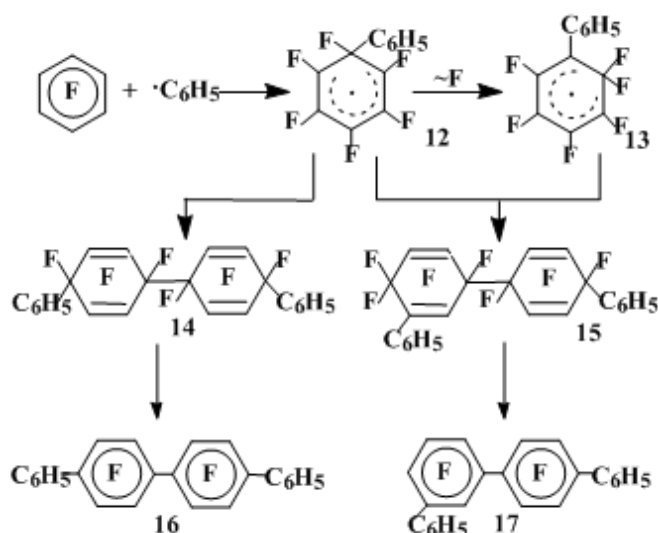


Схема 5

При взаимодействии **гексафторбензола** с **пероксидом пентафторбензоила** практически единственным направлением реакции является образование продуктов рекомбинации и димеризации радикальных σ -комплексов. При 80°C в основном (выход 70%) образуется димер (**21**) σ -комплекса (**18**), отвечающего присоединению к гексафторбензолу пентафторбензоилокисильного радикала [18], наряду с которым выделены декафторбифенил и перфторфенилбензоат (в сумме 5%) и незначительное количество смеси продуктов рекомбинации σ -комплексов (**22**) и (**23**), содержащих как пентафторбензоилокисильную, так и пентафторфенильную группу (схема 6).

Повышение температуры проведения реакции (80-200°C) приводит к образованию соединений, отвечающих атаке субстрата пентафторфенильным радикалом [19,20]. При 200°C основным продуктом [19] является димер (**26**) σ -комплекса (**20**). Строение димера **26**, доказанное спектрально и подтвержденное количественным дефторированием до *m,m'*-перфторкватерфенила (**29**), свидетельствует о том, что первоначально образующийся в результате присоединения пентафторфенильного радикала к гексафторбензолу σ -комплекс (**19**) претерпевает перегруппировку с миграцией атома фтора из геминального узла в соседнее положение. Этот результат — первое свидетельство 1,2-сдвига атома фтора от sp^3 -гибридного атома углерода к соседнему радикальному центру, что является наиболее важной отличительной чертой радикальных реакций полифторированных ароматических соединений.

Т, °С	Концент- рация перокси- да, моль	Выход продуктов реакции в молях на моль пероксида, $\times 10^*$						Степень перегрупп- ировки **
		21	22	23	24	25	26	
80	0,25	71,74	5,84	6,64	0,45*	0,45*	0,63*	1,17
100	1,00	56,20	19,95	6,26	3,23	1,59	0,57	0,34
	0,25	29,12	12,00	23,20	2,61	9,18	10,88	2,08
	0,05	16,10	10,10	47,40	0,56	5,06	11,88	4,72
200	0,25	-	-	-	-	-	92,45	92,45

* Выходы определены по данным ГЖХ продуктов дефторирования смеси димеров **24**, **25**, **26**

** Рассчитана по соотношению: **26** + 1/2 **25** : **24** + 1/2 **25**

Повышение температуры и уменьшение концентрации пероксида сказывается на соотношении выходов продуктов превращений σ -комплексов, отвечающих присоединению пентафторфенильного и пентафторбензоилокислительного радикалов к гексафторбензолу таким образом, что увеличивается содержание первых. Это может быть связано с обратимостью присоединения к гексафторбензолу пентафтор-бензоилокислительного радикала и возрастанием скорости его декарбоксилирования. Изучение термоллиза димера **21** в гексафторбензоле и бензоле [20] при 200°C дает четкие свидетельства обратимости присоединения пентафторбензоилокислительного радикала к гексафторбензолу.

Вопрос об обратимости или необратимости присоединения пентафторфенильного радикала к ароматическому кольцу является одним из центральных при обсуждении механизма его взаимодействия с полифторароматическими соединениями. Описывающая процесс разложения пероксида пентафторбензоила в гексафторбензоле схема основана на представлениях о необратимости этого процесса, а также необратимости димеризации и рекомбинации всех образующихся при этом радикальных σ -комплексов в условиях реакции (80, 100°C). Последнее обосновано тем, что соединения **24-26** остаются неизменными [20] после длительной выдержки (45ч) в абсолютном бензоле при 100°C.

Кроме того, показано [20], что при неполном термоллизе димера **24** при 200°C в продуктах реакции присутствует только исходный димер и димер **26** (по данным ГЖХ продуктов термоллиза после их дефторирования). Отсутствие соединения **25** среди продуктов термоллиза означает, что σ -комплекс **19** в этих условиях быстро перегруппировывается в σ -комплекс **20**. Эти результаты показывают, что присоединение пентафторфенильного радикала к гексафторбензолу практически необратимо вплоть до 200°C. При 220°C за 20 ч димер **24** полностью превращается в димер **26**. Гексафторбензол среди продуктов реакции не обнаружен.

Димер **26** не изменяется за 20 ч при 200°C, что означает необратимость в этих условиях суммарного процесса, включающего последовательно присоединение пентафторфенильного радикала к гексафторбензолу и перегруппировку образующегося при этом радикального σ -комплекса и димеризацию продукта перегруппировки. Однако при 250°C соединение **26** превращается в декафторбифенил [20].

Использование других потенциальных источников пентафторфенильного радикала с целью осуществления его взаимодействий с гексафторбензолом не дало столь информативных результатов. Так, не реагирует с $C_6F_6 \cdot C_6F_5$, генерированный фотолизом пентафториодбензола [23] или окислением пентафторфенилгидразина оксидом серебра [24] при 0°C. Однако при 100°C последняя реакция приводит к образованию упомянутых выше продуктов взаимодействия гексафторбензола с пентафторфенильным радикалом **24-26**, хотя их выход и не велик, а основным направлением реакции является атака пентафторфенильным радикалом молекулы исходного пентафторфенилгидразина, приводящая к образованию пентафторбензола [25].

Кроме этого из реакционной смеси был выделен перфтор-4,4'-бис(фенил)-1,1'-бициклогексацидиден (**32**) в виде смеси двух пространственных изомеров. Дефторирование этого соединения цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте приводит с высоким выходом к *n,n'*-перфторкватерфенилу (**27**). Образование соединения **32** связано, по-видимому, с последовательной реализацией присоединения $\cdot C_6F_5$ к пентафторфенилгидразину, окисления образующегося при этом σ -комплекса (**30**) оксидом серебра, приводящего в конечном счете к

диенокарбену (**31**), димером которого является соединение **32**. Аналогией такой схемы может служить генерирование кетокарбена из хинондиазидов [26] (схема 7).

При использовании пентафторфенилазотрифенилметана в качестве источника пентафторфенильного радикала (80°C) в реакции с гексафторбензолом получена сложная смесь продуктов, содержащая следы декафторбифенила и димера **26**. По-видимому, образующийся в ходе процесса пентафторфенильный радикал рекомбинирует с трифенилметильным радикалом, стационарная концентрация которого достаточно высока, или взаимодействует с нефторированной частью молекулы пентафторфенил-азотрифенилметана [3].

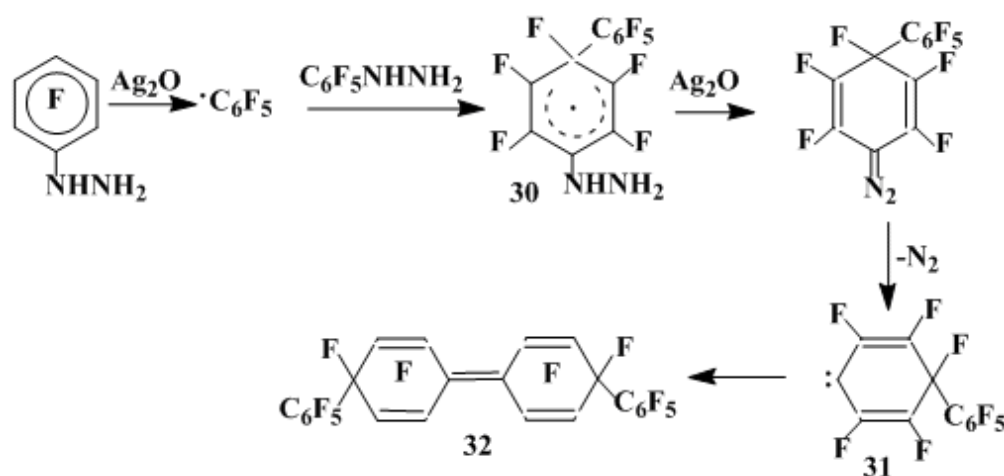


Схема 7

Изучение реакций **октафтортолуола** и **декафторбифенила** с **пероксидом пентафторбензоила** дало возможность получить картину, характеризующую влияние электронных и стерических эффектов трифторметильной и пентафторфенильной групп на закономерности радикальных реакций, выявленные на примере гексафторбензола, в частности, на относительную способность радикальных σ -комплексов к димеризации и перегруппировке с миграцией атома фтора. Взаимодействие октафтортолуола [27] и декафторбифенила [28] с пероксидом пентафторбензоила, в отличие от аналогичной реакции гексафторбензола, даже в мягких условиях (80°C) приводит к образованию с высокими выходами продуктов изомеризации и рекомбинации σ -комплексов, отвечающих присоединению пентафторфенильного радикала преимущественно в *мета*-положение по отношению к отличному от фтора заместителю, наряду с небольшими количествами продуктов, характеризующегося такой же региоселективностью гомолитического замещения: перфторметилбифенилов в реакции октафтортолуола и перфтортерфенилов в реакции декафторбифенила (схема 8).

При дефторировании димеров, полученных в реакциях октафтортолуола, наряду с перфторбис(фенил)бис(метил)бифенилами образуются перфторметилбифенилы, что может указывать на частичную диссоциацию димеров с образованием радикальных σ -комплексов (схема 9).

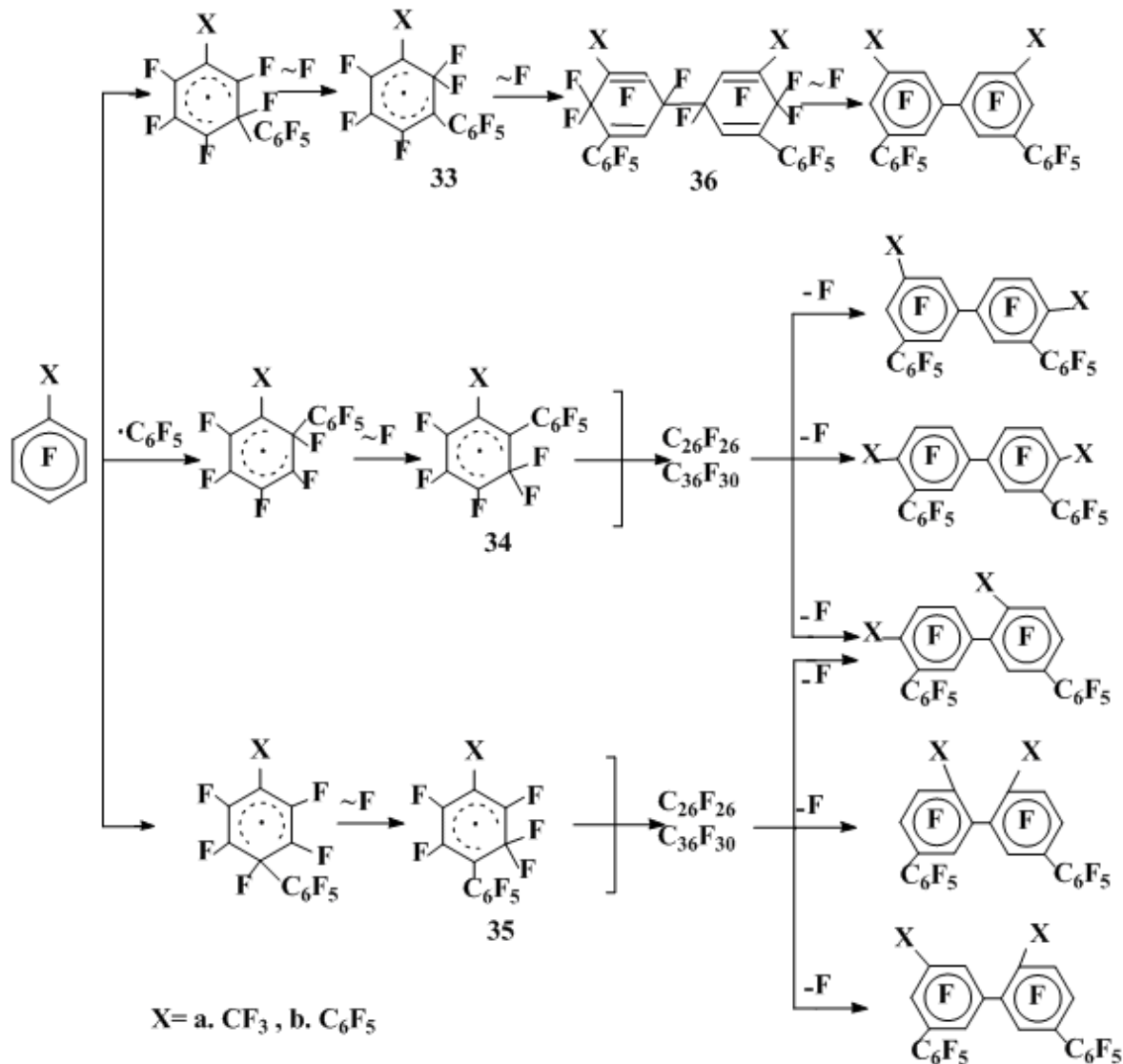


Схема 8

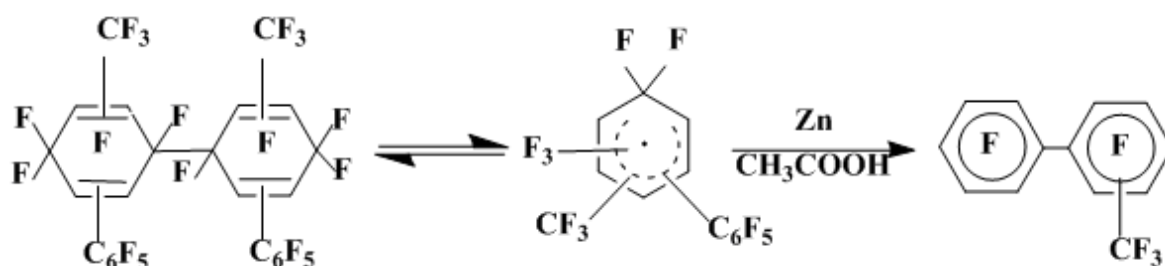


Схема 9

Возможность такой диссоциации подтверждается тем, что в масс-спектрах димеров радикальных σ -комплексов линия, отвечающая молекулярному иону, имеет малую интенсивность или вообще отсутствует, а наиболее интенсивной является линия, соответствующая иону с m/e 1/2M.

Наряду с изомерными продуктами рекомбинации σ -комплексов $\text{C}_{26}\text{F}_{26}$ взаимодействие пероксида пентафторбензоила с октафтортолуолом [27] приводит также к образованию заметного количества смеси соединений состава $\text{C}_{45}\text{F}_{44}$. Судя по структуре (38), приписанной выделенному из этой смеси индивидуальному соединению по результатам его дефторирования (соединение 39), они являются продуктами взаимодействия димера (36a) и изомерных ему соединений с пентафторфенильным радикалом и последующей рекомбинации образующихся радикальных σ -комплексов типа (37) с σ -комплексом (33a) (схема 10).

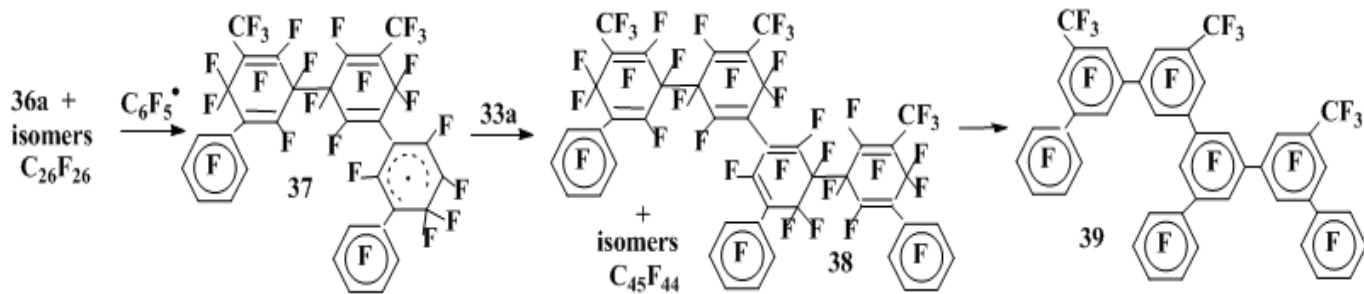


Схема 10

Несколько неожиданным кажется то, что взаимодействие пентафторфенильного радикала с димерами C₂₆F₂₆ идет не по двойной связи, а по ароматическому кольцу, поскольку известно, что полифторированные олефины реагируют с углеводородными радикалами с большей скоростью, чем полифторированные ароматические соединения [29]. Отсутствие реакции по двойной связи может быть связано как со стерическими препятствиями радикальной атаке, так и с меньшей возможностью для делокализации плотности неспаренного электрона в отвечающем этому направлению реакции интермедиате, чем при атаке по ароматическому кольцу.

Как и следовало ожидать, в жестких условиях (200°C) из-за уменьшения субстратной селективности радикальной атаки такой побочный процесс протекает в меньшей степени. Повышение температуры проведения реакции пероксида пентафторбензоила с октафтортолуолом сказывается также на выходе и изомерном составе образующихся перфторметилбифенилов. Увеличение выхода этих продуктов при повышении температуры, по-видимому, свидетельствует о большем ускорении процесса ароматизации радикальных σ -комплексов по сравнению с иными их превращениями, а изомерный состав продуктов замещения фтора, реализующийся при 200 °C (примерно равные количества *o*-, *m*- и *p*-перфторметилбифенилов), отражает уменьшение селективности атаки субстрата пентафторфенильным радикалом с ужесточением условий реакции. Данные, полученные ранее [30] для реакций с фенильным радикалом нефторированных ароматических соединений, позволяют считать, что в этих условиях миграции пентафторфенильного кольца не происходит.

Отсутствие в реакциях октафтортолуола и декафторбифенила с пероксидом пентафторбензоила продуктов, обязанных своим образованием атаке субстрата пентафторбензоилокисильным радикалом, является, по-видимому, следствием меньшей реакционной способности этих субстратов по сравнению с гексафторбензолом по отношению к электрофильному пентафторбензоилокисильному радикалу. Кроме того, определенную роль, очевидно, может играть меньшая стабильность продуктов рекомбинации σ -комплексов, отвечающих присоединению пентафторбензоилокисильного радикала к октафтортолуолу и декафторбифенилу, а также предшествующих им σ -комплексов, по сравнению с их аналогами, образующимися из гексафторбензола, в отношении обратимости их образования. В сочетании этого с практической необратимостью декарбоксилирования пентафторбензоилокисильного радикала и возможен наблюдаемый результат.

Выявленная для реакций октафтортолуола и декафторбифенила с пероксидом пентафторбензоила региоселективность позволяет предположить, что относительная стабильность изомерных σ -комплексов, отвечающих присоединению пентафтор-фенильного радикала к этим субстратам, соответствует большей предпочтительности участия атома фтора в делокализации плотности неспаренного электрона по сравнению с трифторметильной и пентафторфенильной группами. Следствием этого, очевидно, является большая эффективность стабилизирующего влияния атомов фтора в резонансных положениях ненасыщенной части полифторированных циклогексадиенильных радикалов, чем влияние указанных заместителей. В случае пентафторфенильной группы это может быть связано с некопланарностью перфторированных фенильного и циклогексадиенильного фрагментов.

Рассмотренная выше качественная картина относительной реакционной способности гексафторбензола, октафтортолуола и декафторбифенила, выявленная по результатам реакций этих соединений с пентафторфенильным радикалом, находит подтверждение при оценке реакционной способности ароматических соединений в радикальных реакциях с использованием подхода, развитого в [31]. Хорошее согласие расчетных величин относительной реакционной способности гексафторбензола и бензола в радикальных реакциях с данными эксперимента, а также хорошо просматриваемая тенденция зависимости реакционной способности субстрата от полярных свойств радикалов показывают [32,33] плодотворность

применения такого подхода для характеристики радикальных реакций полифтораренов (в ряду радикалов $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\cdot\text{CF}_3$, $\cdot\text{C}_6\text{F}_5$ возрастает электрофильность и в этом же ряду падает относительная скорость присоединения этих радикалов к C_6F_6 по сравнению с C_6H_6).

Взаимодействие **гексафторбензола с гидроксильным радикалом**, генерированным термолизом (140°C) 90%-й H_2O_2 в растворе ацетонитрила [34], приводит к образованию пентафторфенола, дальнейшее окисление которого избытком пероксида водорода дает дифтормалеиновую кислоту. Если термолиз пероксида водорода осуществлять в избытке пентафторфенола, то основным продуктом реакции становится тетраakis-(пентафторфенокси)бензохинон-1,4 [34] (схема 11).

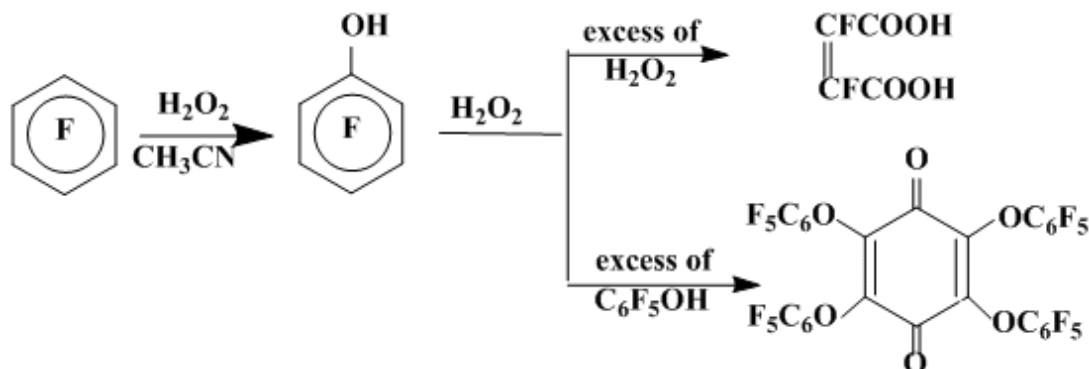


Схема 11

В аналогичных условиях из пентафторбифенила, в котором имеется возможность конкурентной атаки гидроксильным радикалом по атомам углерода, связанным как с атомами фтора, так и с атомами водорода, преимущественно образуются изомерные пентафторфенилфенолы [34], что свидетельствует о предпочтительности реакции электрофильного гидроксильного радикала по незамещенному ароматическому кольцу.

Реакции октафторнафталина

При взаимодействии **октафторнафталина** с различными источниками **метильных** радикалов происходит как гомолитическое замещение атомов фтора в положениях 1 и 2, так и димеризация радикальных σ -комплексов, образующихся в ходе реакции в результате присоединения этих радикалов к октафторнафталину. Так, термолиз пероксида ди-*трет*-бутила в ОФН (140°C) в атмосфере инертного газа приводит к образованию смеси продуктов рекомбинации таких σ -комплексов (**40**), а также 2-метилгептафторнафталина (**41**) (выходы соответственно 34 и 15% в расчете на вступивший в реакцию ОФН) [35]. При более высокой температуре (160°C) в дополнение к этим продуктам реакции, выходы которых увеличиваются (54 и 36% соответственно), появляется незначительное количество 1-метилгептафторнафталина (**42**) (5%) (схема 12).

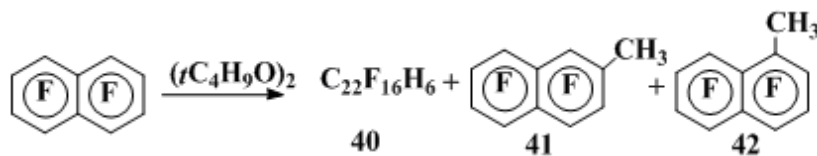


Схема 12

В присутствии кислорода воздуха взаимодействие ОФН с пероксидом ди-*трет*-бутила приводит к образованию исключительно продукта гомолитического замещения фтора - 2-метилгептафторнафталина, то есть основным направлением превращения радикального σ -комплекса становится дефторирование, подобно тому, что обсуждалось для реакций гексафторбензола с алкильными радикалами в присутствии кислорода воздуха.

При использовании в реакции с ОФН в качестве источника метильного радикала метилмагнийиодида в комбинации с галогенидами серебра или меди в диэтиловом эфире основным направлением, как и для описанных выше реакций соединений бензольного ряда, является гомолитическое замещение атома фтора. При этом наряду с метилгептафторнафталинами образуются также продукты замещения атома фтора вторичным

радикалом — этоксиэтильным. Соотношение 1- и 2-метил-гептафторнафталинов равно 90:10, а смесь α -этоксипгептафторнафталинов содержит примерно равные количества 1- и 2-изомеров [12]. При степени конверсии октафторнафталина 40-55% соотношение метил- и α -этоксипгептафторнафталинов при использовании CuI не зависит от мольного соотношения $\text{CH}_3\text{MgI}/\text{ОФН}$ (1:5 и 1:10) и равно 2:1, а в реакции с применением AgCl при увеличении концентрации ОФН в 2 раза становится равным 4:1.

Обращает на себя внимание тот факт, что ориентация в реакциях октафторнафталина с метильным радикалом, приводящих к замещению атома фтора, зависит от метода генерирования метильного радикала: при использовании в качестве его источника ди-*трет*-бутилпероксида преимущественно образуется 2-метилгептафторнафталин, а если таковым является система $\text{CH}_3\text{MgI}-\text{CuI}(\text{AgCl})$ - 1-метилгептафторнафталин. Разница в температурах, при которых проводятся эти реакции (140°C в первом случае и 25°C - во втором), послужила основанием для предположения о том, что причиной изменения региоселективности является обратимость присоединения метильного радикала к ОФН при высокой температуре (140°C) и необратимость перегруппировки с миграцией атома фтора, имеющей место только для σ -комплекса, отвечающего присоединению $\cdot\text{CH}_3$ в положение 2 октафторнафталина, что сдвигает реакцию при наличии в системе дефторизирующих агентов в сторону образования 2-метилгептафторнафталина. При дальнейшем повышении температуры (160°C) увеличивается скорость дефторирования и в реакционной смеси, как уже отмечалось, появляются наряду с 2-изомером небольшие количества 1-метилгептафторнафталина (схема 13).

Проведение реакции при низкой температуре в условиях необратимости присоединения метильного радикала к октафторнафталину дает кинетически контролируемую смесь изомерных метилгептафторнафталинов, в которой преобладает 1-изомер **42**.

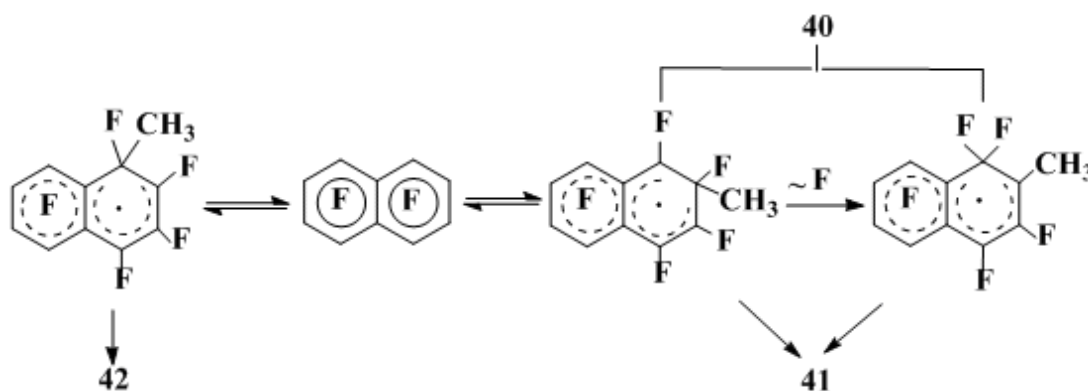


Схема 13

При взаимодействии **октафторнафталина с пероксидом бензоила** при 85°C образуются продукты замещения фтора - 1-и 2-фенилгептафторнафталины в соотношении 3.3:1 и 1- и 2-бензоилоксигептафторнафталины в соотношении 1:1, наряду с перфтор-2-(1'-нафтокси)нафтохиноном-1,4 (**46**), гексафторнафтохиноном (**47**) и продуктами превращения пероксида бензоила (бифенил, фенилбензоат, фторангидрид бензойной кислоты) [36].

В среде ацетонитрила [34] основной в этой реакции является смесь продуктов (**45**) димеризации и рекомбинации σ -комплексов (**43**) и (**44**), отвечающих присоединению к октафторнафталину как бензоилокисьного, так и фенильного радикалов (схема 14).

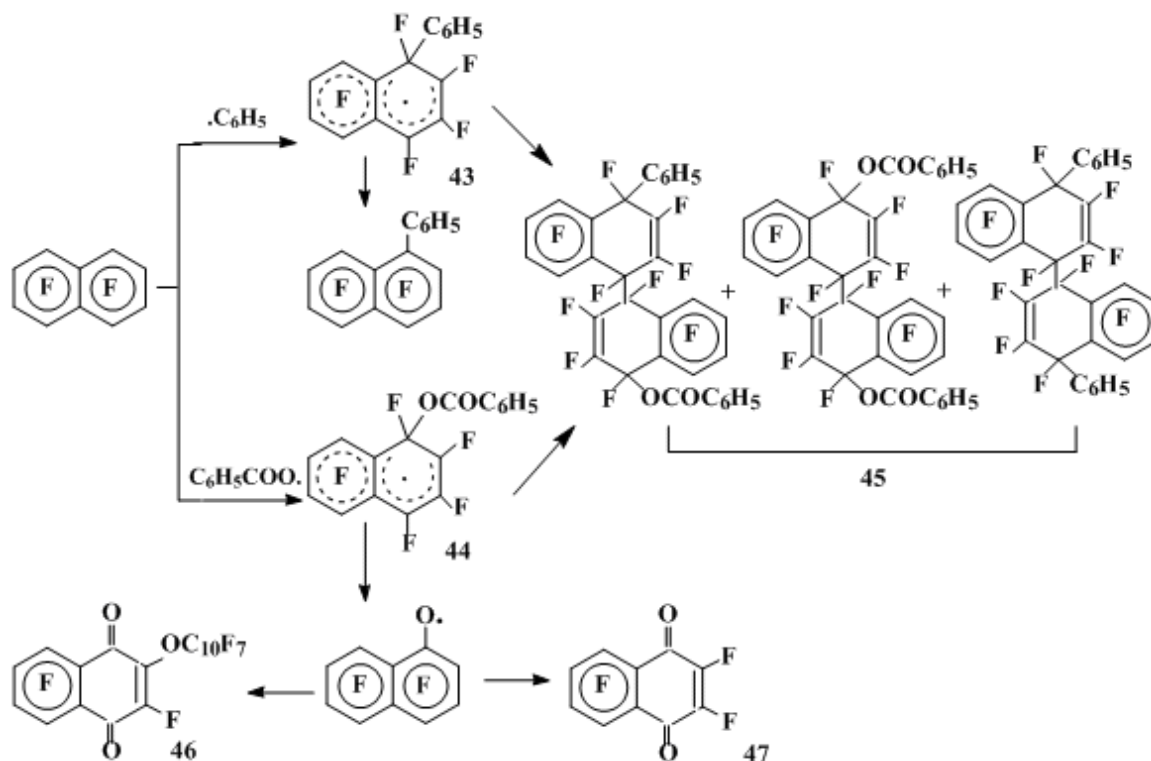


Схема 14

Реакция **октафторнафталина** с **пентафторбензолсульфофторидом** в качестве источника пентафторфенильного радикала при 160°C приводит к образованию перфтор-2-фенилнафталина (10%) (незначительные количества 1-изомера (2%) образуются только при проведении реакции при 200°C) и смеси (**50**) (34%) продуктов рекомбинации и димеризации как σ -комплекса (**48**), отвечающего присоединению пентафторфенильного радикала в положение 2 ОФН, так и σ -комплекса (**49**), образующегося из σ -комплекса **48** в результате перегруппировки с миграцией атома фтора [35] (схема 15).

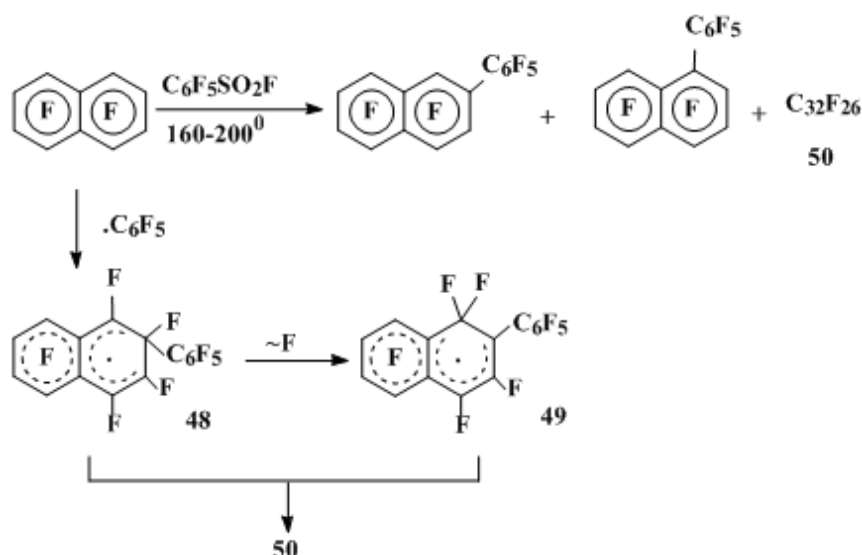


Схема 15

Взаимодействие **октафторнафталина** с **пероксидом пентафторбензоила** в растворе ацетонитрила [37] при 80°C приводит к преимущественному образованию продукта димеризации (**52**) σ -комплекса (**51**), отвечающего присоединению пентафтор-бензилоксильного радикала в положение 1 октафторнафталина. Процесс, по-видимому, обратим, поскольку при 120°C димер **52** превращается в октафторнафталин и смесь соединений того же состава, что и при проведении реакции при 120°C в отсутствие растворителя. Основными компонентами смеси продуктов взаимодействия ОФН с пероксидом пентафторбензоила при 120°C в отсутствие растворителя [38] являются перфтор-1-оксо-2-(нафтокси-1')дигидронафталин-1,4 (**55**) и перфтор-1-оксо-2-(бензоил-окси)дигидронафталин-1,4 (**56**). Кроме того, образуются фторангидрид пентафтор-бензойной кислоты, гексафторнафтохинон-1,4 **47** и небольшие количества (1,5%) продуктов гемолитического замещения атомов фтора - 1- и 2-

перфторнафтилбензоаты. Продуктов участия в этой реакции пентафторфенильного радикала не было обнаружено.

Образование кислородсодержащих соединений в реакциях ОФН с пероксидом пентафторбензоила не имеет аналогий среди известных реакций фторированных соединений и связан, вероятно, с генерированием в условиях реакции гептафторнафтоксильного радикала. Выделение из продуктов этой реакции фторангидрида пентафторбензойной кислоты является серьезным доводом в пользу схемы, по которой гептафторнафтоксильный радикал (**53**) генерируется в результате элиминирования фторангидрида пентафторбензойной кислоты из σ -комплекса **51**. Вероятные пути дальнейших превращений гептафторнафтоксильного радикала показаны на схеме 16.

Основными продуктами реакции **октафтонафталина с пероксидом ди-трет-бутила** при 110°C и высокой концентрации пероксида (0,25 М) или с **пентафторбензол-сульфогалогенидами** в присутствии меди и ее солей являются 1-оксопроизводные 1,2- и 1,4-полифтордигидронафталинов, также, по-видимому, обязанные своим образованием превращениям гептафторнафтоксильного радикала, который генерируется в результате фрагментации радикальных σ -комплексов, образующихся при присоединении к ОФН *трет*-бутоксильного или пентафторфенилсульфонильного радикала [35] (схема 17).



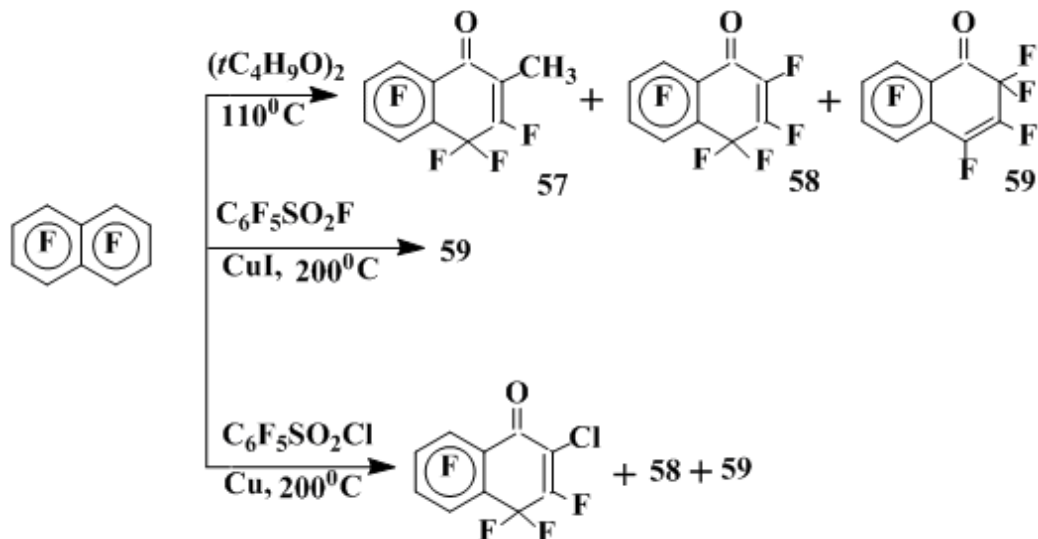


Схема 17

Состав продуктов термоллиза **пероксида водорода в октафторнафталине** (100°C), а также в **гептафторнафтолах-1 и -2** косвенно подтверждает предположение об ответственности гептафторнафтоксильного радикала за образование кислородсодержащих продуктов в реакциях октафторнафталина [39] (схема 18).

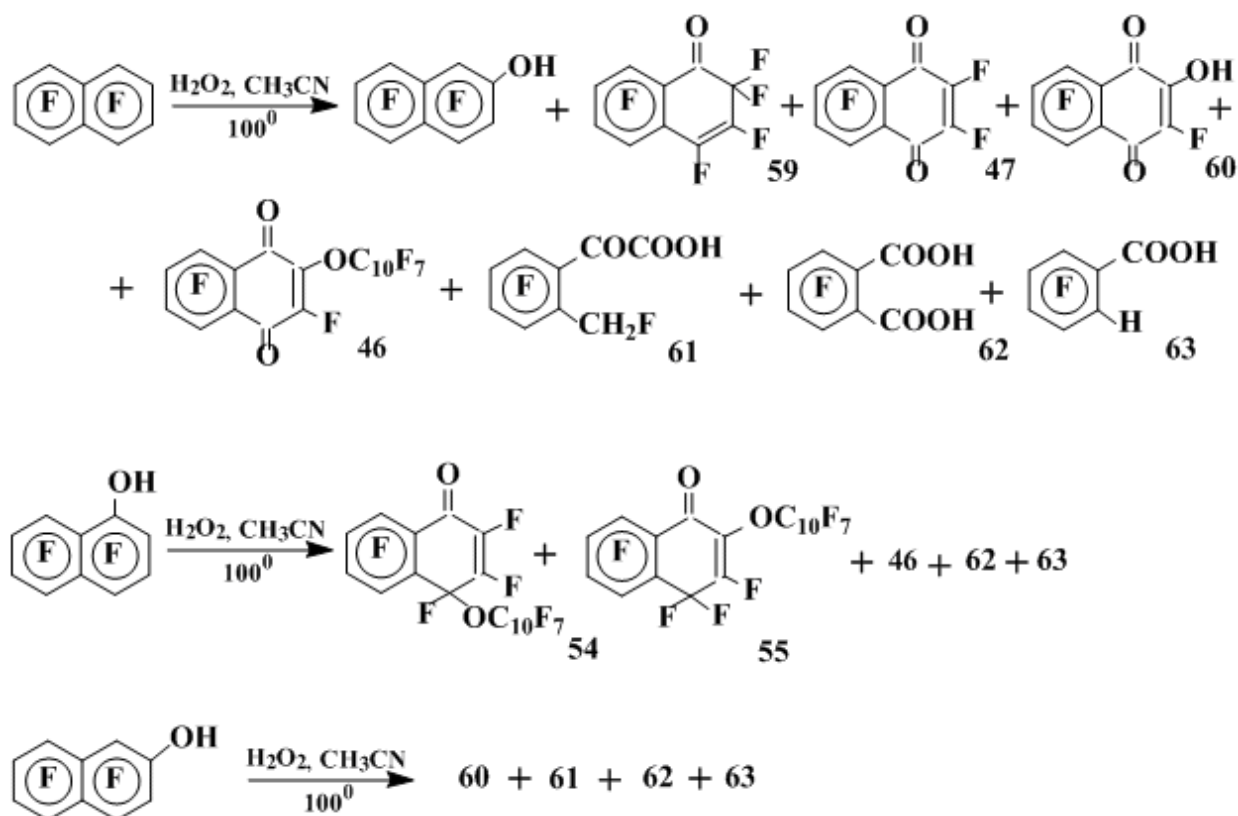


Схема 18

На схеме 18 приведены основные продукты этих реакций: гептафтор-2-нафтол, 1-оксоперфтор-1,2-дигидронафталин (**59**), гексафторнафтохинон-1,4 (**47**), 2-гидроксипентафторнафтохинон-1,4 (**60**), перфтор-2-(1'-нафтоксид)-1,4-нафтохинон (**57**) и 2,3,4,5-тетрафтор-6-(фторметил)фенилглиоксиловая кислота (**61**). При большом избытке перекиси водорода идет более глубокое окисление с образованием наряду с соединениями **47**, **57**, **59** и **60**, тетрафторфталевой (**62**) и 2,3,4,5-тетрафторбензойной (**63**) кислот (схема 18).

Примеры наиболее важных превращений гептафторнафтоксильных радикалов приведены на схеме 19.

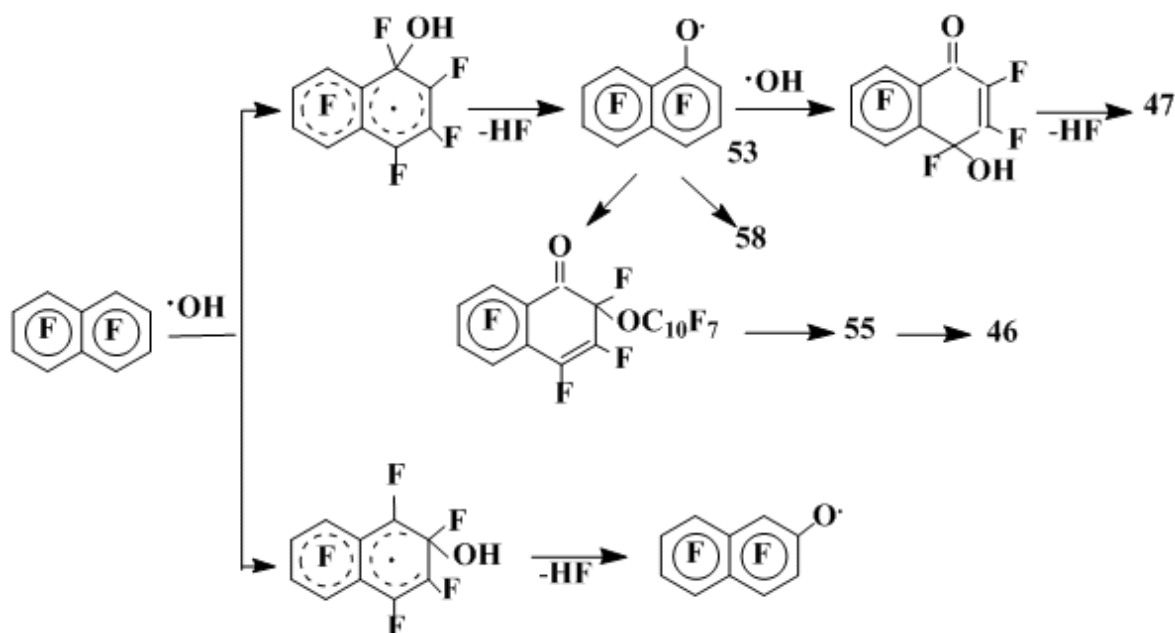


Схема 19

Пути трансформации полифторированных радикальных σ -комплексов

Для взаимодействия полифторароматических соединений со свободными радикалами характерны следующие основные типы превращений образующихся в этих реакциях радикальных σ -комплексов, характеризующихся общностью первой стадии - *ипсо*-присоединением радикала по положению субстрата, занимаемому атомом фтора (схема 20).

1. ароматизация σ -комплекса с отщеплением радикала R и возвратом к исходному субстрату;
2. ароматизация с отрывом атома фтора и образованием продукта гомолитического замещения;
3. фрагментация радикального σ -комплекса с отщеплением диамагнитной молекулы из геминального узла и образованием нового полифторированного радикала;
4. рекомбинация полифторированных циклогексадиенильных радикалов, в том числе димеризация;
5. неизвестная ранее в ряду фторсодержащих радикалов перегруппировка полифторированных циклогексадиенильных радикалов с 1,2-миграцией атома фтора из геминального узла к соседнему радикальному центру.

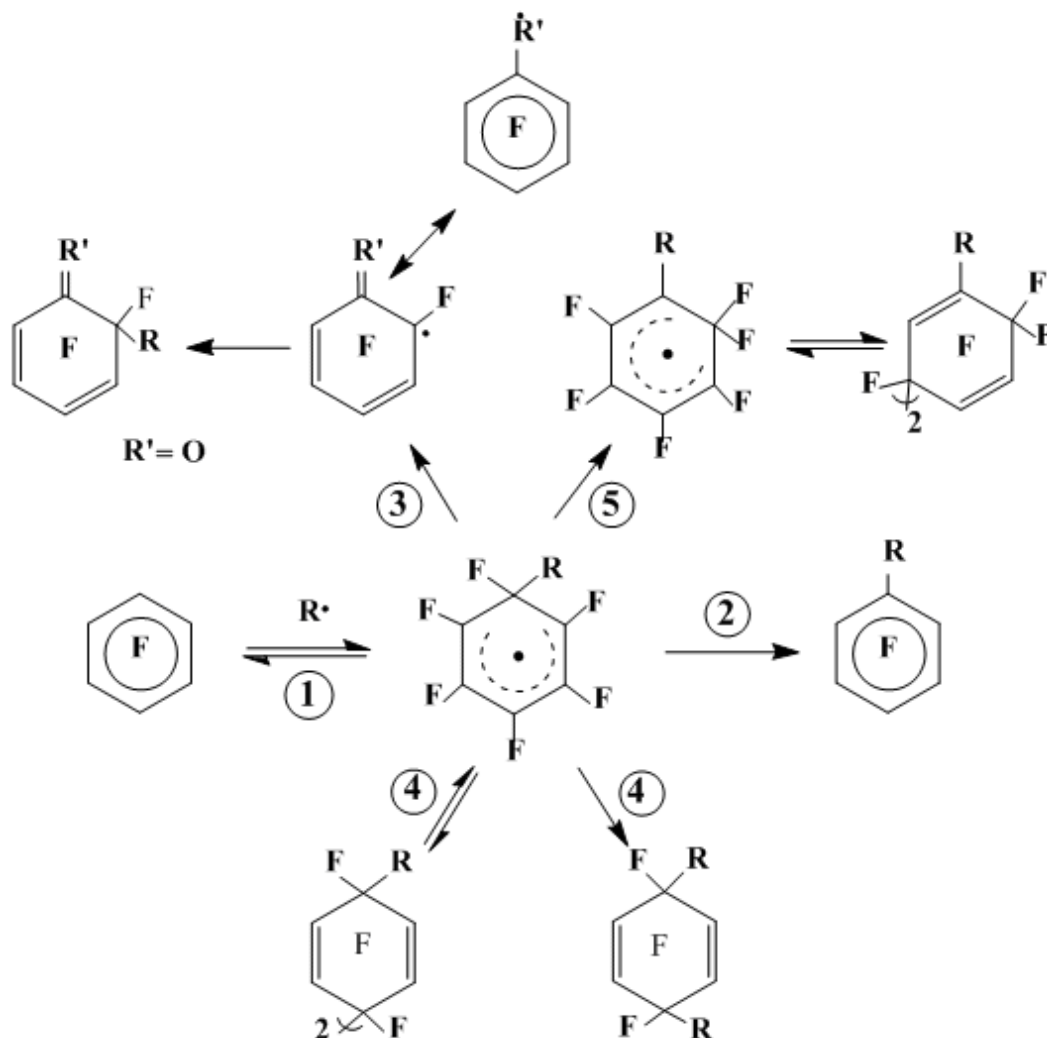


Схема 20

При рассмотрении закономерностей протекания первой стадии радикальных реакций полифторароматических соединений первостепенное значение имеют факторы, определяющие скорость присоединения радикалов к субстратам с образованием радикальных σ -комплексов и возможность их возврата к исходному соединению, а также соотношение скоростей такого превращения σ -комплекса и других возможных путей его стабилизации. Со стороны атакующего радикала основную роль на этой стадии играет его полярность, а со стороны субстрата — число и взаимное расположение атомов фтора.

Различные типы конкурентных экспериментов по выяснению соотношения реакционной способности гексафторбензола и бензола в растворе приводят к результатам, подтверждающим важную роль полярных свойств атакующего радикала. Так, электрофильные радикалы присоединяются к бензолу с большей скоростью, чем к гексафторбензолу, тогда как для нуклеофильных радикалов наблюдается противоположная картина. Например, соотношение скоростей присоединения к C_6F_6 и C_6H_6 составляет для фенильного радикала [40] 0,44 при $80^\circ C$, для метильного радикала [29] 7,8 при $65^\circ C$, для трифторметильного [29] 0,4 и для α, α -дифторэтильного [29] 0,8 при $50^\circ C$.

Несмотря на то, что представление о ключевой роли циклогексадиенильных радикалов как интермедиатов радикальных реакций ароматических соединений сложилось достаточно давно, до недавнего времени об их образовании в таких процессах судили только по косвенным признакам — наличию в продуктах реакций соединений, структура которых отвечала димеризации σ -комплексов, а также на основании результатов, полученных с помощью метода спиновых ловушек. Детектирование и прямое наблюдение этих интермедиатов долгое время были ограничены специфическими случаями, когда вследствие стерических затруднений, обусловленных, например, наличием нескольких *трет*-бутильных [41] или триметилсилилоксильных групп [42], такие радикалы обладают повышенной стабильностью, а также интермедиатами реакций присоединения гидроксильного радикала к ароматическому ядру [43,44,45].

Были получены также спектры ЭПР циклогексадиенильных радикалов, образующихся в результате присоединения трифенилсилильного радикала к бензонитрилу [46], силильных, фосфонильных и метильных радикалов к бензолу [47].

Совокупность всех этих подходов применена и для доказательства образования циклогексадиенильных интермедиатов радикальных реакций полифторароматических соединений, что делает степень обоснованности представлений о механизме этих реакций не меньшей, чем для нефторированных аренов.

Метод спиновых ловушек хорошо зарекомендовал себя при изучении механизма гомолитических реакций и установлении природы образующихся в ходе этих реакций короткоживущих радикалов [48-53]. Данных, касающихся изучения реакций этого типа в ряду полифторированных соединений с использованием спиновых ловушек, немного. Однако они позволяют судить о природе радикалов, образующихся при термическом разложении фторсодержащих бензоилпероксидов или фенилазотрифенилметанов в ароматическом субстратах (бензол или гексафторбензол) в присутствии *С*-фенил-*N*-*трет*-бутилнитрона (ФБН) и нитрозодуrolа (НД) в качестве спиновых ловушек, а также соответствующих их присоединению к субстратам циклогексадиенильных радикалов.

Полученные нами параметры спектров ЭПР спиновых аддуктов фторсодержащих радикалов [54] показывают, что независимо от количества атомов фтора в арилоксильных радикалах, образующихся при разложении фторзамещенных пероксидов ариолов, аддукты, отвечающие их присоединению к ФБН, характеризуются параметрами спектров ЭПР, близкими к таковым для аддуктов ФБН с бензоилоксильным радикалом [48,49,50] ($\alpha_N = 12,7 - 13,1$, $\alpha_{O-H} = 1,2 - 1,45$).

Спиновые аддукты ФБН с фторсодержащими арильными радикалами, спектры ЭПР которых аналогичны аддуктам ФБН и замещенных фенильных радикалов [49,51] ($\alpha_N = 13,9-14,4$, $\alpha_{O-H} = 2,1-4,4$), зафиксированы только для случаев разложения малофторированных пероксидов ариолов. Аналогичным образом при использовании в качестве спиновой ловушки нитрозодуrolа зафиксирован его аддукт только с *n*-фторфенильным радикалом, генерированным термолизом соответствующего пероксида *n*-фторбензоила [54]. В то же время есть данные, что при генерировании пентафторфенильного радикала из пентафторфенилазотрифенилметана в ароматических субстратах в присутствии в качестве спиновых ловушек как ФБН [51], так и НД [52] удается зафиксировать соответствующие спиновые аддукты пентафторфенильного радикала.

Наиболее принципиальной и важной является фиксация аддуктов арилциклогексадиенильных радикалов - интермедиатов радикальных реакций аренов. При использовании в качестве спиновой ловушки ФБН удается зафиксировать его аддукт с пентафторфенилциклогексадиенильным радикалом, образующимся при присоединении к бензолу $\cdot C_6F_5$, генерированного как термолизом пероксида пентафторбензоила [54], так и из пентафторфенилазотрифенилметана [51]. При термолизе фторсодержащих пероксидов бензоила (кроме упомянутого выше пероксида *n*-фторбензоила) в бензоле в присутствии НД при 100-115°C образуются аддукты, в спектрах ЭПР которых отсутствует СТВ с ядром фтора, а константы СТВ α_N , α_{O-H} и α_{M-H} близки к таковым для аддуктов *n*-замещенного фенильного радикала с НД. На этом основании было высказано предположение, что зафиксированы радикалы, формально являющиеся аддуктами *n*-арилзамещенных фенильных радикалов и НД, но получающиеся в результате окисления первоначально образующихся аддуктов арилциклогексадиенильных радикалов [54] (схема 21).

Аддукт (**65a**) ($X = H$), наряду с его предшественником - аддуктом пентафторфенилциклогексадиенильного радикала (**64a**) ($X=H$), ($\alpha_N=13,2$, $\alpha_{\beta-H}=9,3$) - был зафиксирован при генерировании пентафторфенильного радикала из пентафторфенилазотрифенилметана в бензоле в присутствии НД [52].

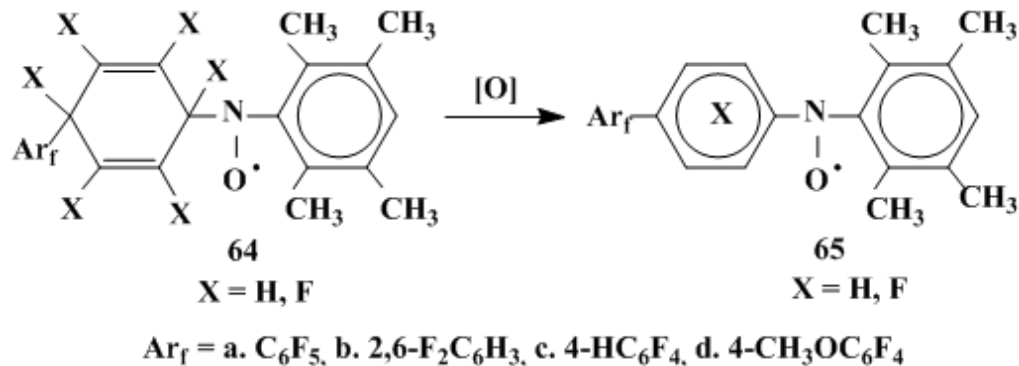


Схема 21

Для случаев атаки полифторированного ароматического субстрата арильными радикалами, генерированными из пероксидов ароилов, содержащих 4 и 5 атомов фтора, окисление образующихся первоначально арилгексафторциклогексадиенильных радикалов существенно затруднено. Это позволило зафиксировать спиновые аддукты соответствующих полифторарилгексафторциклогексадиенильных радикалов с НД **64a,c,d** $\text{X}=\text{F}$ [54].

Таким образом, использование метода спиновых ловушек для изучения реакций гексафторбензола с фторсодержащими арильными и ароилокисильными радикалами дает возможность фиксировать в виде соответствующих аддуктов не только атакующие ароматический субстрат радикалы, но и промежуточные частицы этих реакций - полифторированные циклогексадиенильные радикалы, что имеет большое значение для обоснования представлений об их участии в качестве интермедиатов радикальных реакций полифторароматических соединений.

Использование метода ЭПР для прямого наблюдения и идентификации циклогексадиенильных радикалов, образующихся в изученных нами реакциях полифторароматических соединений, рассмотрено при обсуждении обнаруженной нами перегруппировки полифторированных циклогексадиенильных радикалов с 1,2-миграцией атома фтора.

Наиболее характерные пути превращения полифторированных циклогексадиенильных радикалов, реализующиеся в ходе радикальных реакций полифтораренов, показаны на схеме 20. Только два из представленных на схеме путей аналогичны тому, что было показано для *ипсо*-реакций галоидароматических соединений: обратимое присоединение атакующего радикала и дегалоидирование с образованием ароматических соединений.

Обратимость присоединения радикала к субстрату при интерпретации ориентации в радикальных реакциях полифтораренов является весьма важным вопросом. Результаты изучения реакций полифторароматических соединений с алкильными радикалами дают основание считать, что присоединение таких радикалов, как метильный и циклогексильный, практически необратимо в широком интервале температур (25-140°C для $\cdot\text{CH}_3$ и 140-200°C для $\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$) [13]. Присоединение трифторметильного радикала к гексафторбензолу становится обратимым только при температуре выше 180°C [55]. Сведений, касающихся перфторэтильного радикала, нет, однако, пользуясь сравнительными данными о температурах, при которых присоединение трифторметильного и перфторэтильного радикалов к бензолу становится обратимым (150°C для $\cdot\text{CF}_3$ [56, 57] и 110°C для $\cdot\text{C}_2\text{F}_5$ [58]), можно предположить, что σ -комплекс перфторэтильного радикала с гексафторбензолом будет претерпевать возврат к исходным соединениям при более низкой температуре, чем соответствующий σ -комплекс трифторметильного радикала.

При изучении взаимодействия бензола и гексафторбензола с дифторхлорэтильным радикалом, генерированным фотолизом 1,3-дихлортетрафторацетона, обнаружены существенные различия в зависимости скорости присоединения $\cdot\text{CF}_2\text{Cl}$ к этим субстратам от температуры, что связывается с различием температур, при которых становится существенной обратимость этого процесса [59]: для бензола - при 100°C, для гексафторбензола - при 250°C.

Несмотря на ограниченность информации, из сказанного выше можно заключить, что присоединение алкильных радикалов к гексафторбензолу становится обратимым при более высоких температурах, чем к бензолу.

Можно ожидать, что такая тенденция сохраняется и для присоединения к аренам арильных радикалов. Присоединение фенильного радикала, генерированного разными методами [30,60-66], к бензолу, несмотря на противоречивость данных о наличии в этих реакциях изотопного эффекта, считается обратимым [67] только при температуре порядка 200°C. В то же время присоединение пентафторфенильного радикала к гексафторбензолу в интервале 200-250°C необратимо [20,27,28]. Присоединение метильного и пентафторфенильного радикалов к октафторнафталину обратимо при более низкой температуре (140-160°C для первого и 200°C для второго случая [35]), чем для гексафторбензола, что в значительной степени определяет ориентацию в случае октафторнафталина.

В ряду гетероатомных радикалов, вовлекавшихся в реакции с полифтораренами, строгие доказательства обратимости присоединения имеются только для пентафторбензоилокисильного радикала [19,20,27,28,30,35,38,63-69].

На основании этих данных можно полагать, что основным фактором, влияющим на отрыв из геминального узла фрагмента, соответствующего присоединившемуся к субстрату радикалу, служит, по-видимому, температура, а не природа последнего.

Отрыв атома фтора из геминального узла полифторированного σ -комплекса является одним из путей образования конечного продукта. Роль дегалогенирующих агентов могут играть как сами *ипсо*-радикальные σ -комплексы, так и другие радикалы и компоненты реакционных смесей. Возможность ароматизации полифторированных циклогексадиенильных радикалов этим путем существенно зависит, таким образом, от наличия в реакционной среде реагентов, способных отрывать *ипсо*-атомы фтора (радикальные частицы, металлы и их галогениды, стенки реакционных сосудов, кислород воздуха и др.). В соответствии с этим в реакциях с алкильными радикалами, не содержащими атомов фтора, возможность ароматизации промежуточно образующихся радикальных σ -комплексов с превращением в продукт замещения атома фтора зависит от способа генерирования радикалов, определяющего в свою очередь присутствие различных компонент. Например, при генерировании метильного радикала из пероксида ацетила (80°C) выход продукта замещения фтора на метильную группу в гексафторбензоле не превышает 15-20% (основное направление реакции — рекомбинация σ -комплексов) [4]. В то же время дефторирование является практически единственным направлением превращения полифторированных циклогексадиенильных радикалов, образующихся в реакциях полифторированных соединений бензольного ряда и октафторнафталина с алкильными радикалами ($\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{CH}_3\text{CHOC}_2\text{H}_5$), генерированными в системе CH_3MgI - галогенид меди в диэтиловом эфире. В качестве эффективного дефторировующего агента в этих реакциях выступает, по-видимому, галогенид меди и восстановленный металл [12,10].

При фотолитическом методе генерирования алкильных радикалов наблюдается более эффективное, по сравнению с термическими реакциями, дефторирование радикальных σ -комплексов. Так, при термическом генерировании циклогексильного радикала даже при наличии в реакционном сосуде кислорода доля замещения атома фтора в гексафторбензоле [13] не превышает 20 % (в отсутствие кислорода воздуха основное направление реакции - рекомбинация σ -комплексов). При фотолизе же циклогексана в гексафторбензоле ароматизация σ -комплекса, отвечающего присоединению циклогексильного радикала к гексафторбензолу, является преимущественным направлением реакции (выход циклогексилпентафторбензола 61%) [70].

Вклад дефторирования циклогексадиенильных радикалов, образующихся в ходе взаимодействия полифторароматических субстратов с нефторированными арильными радикалами, генерированными из пероксидов ароилов, в суммарную картину взаимодействия колеблется в пределах от 30 до 80% для реакций фторированных соединений бензольного ряда [17,71] и от 15 до 45% - для октафторнафталина [36]. Было предположено, что эффективным дефторировующим агентом в этих реакциях является бензойная кислота. О том, что другим возможным участником процесса дефторирования радикальных σ -комплексов могут являться стенки реакционных сосудов, свидетельствует образование SiF_4 в реакциях октафторнафталина с пероксидом бензоила как источником фенильного радикала [38,36].

В большинстве случаев взаимодействия полифторароматических соединений с полифторированными алкильными и арильными радикалами не реализуется гомолитическое замещение атома фтора, т. е. указанная выше ароматизация радикального σ -комплекса. Наличие в его геминальном узле атома фтора и сильно электроотрицательной полифторированной группы делает этот σ -комплекс стабильным по отношению к дефторированию. Известно возрастание прочности связи C-F с накоплением геминальных атомов фтора [72]. Есть также данные о более высокой стабильности полифторированных

аренониевых ионов, имеющих два атома фтора в геминальном узле, по сравнению с изомерами, содержащими в геминальном узле отличные от атома фтора заместители [73]. Исключение составляет реакция октафторнафталина с таким источником пентафторфенильного радикала, как пентафторбензолсульфотрифторид (200°C), но выход перфторфенилнафталинов [35] и в этом случае не превышает 20%.

При взаимодействии полифтораренов с гетероатомными радикалами вклад дефторирования промежуточно образующихся радикальных σ -комплексов в общую совокупность их превращений также изменяется в широких пределах. Так, он составляет всего 2-10% для взаимодействия гексафторбензола и октафторнафталина с бензоилокисильным [17,36,71] и пентафторбензоилокисильным [18,20,38] радикалами, генерированными термически из соответствующих пероксидов ароилов, что, безусловно, связано с невысокой концентрацией этих радикалов, образование и превращения которых конкурируют с другими процессами, характерными для этих реакций (генерирование арильных радикалов и их реакции с полифтораренами). Преобладающим гомолитическое замещение (50-60%) становится для взаимодействия гексафторбензола с фотохимически генерируемыми кремнийсодержащими радикалами - триметил- и трихлорсилильным, которые сами выступают как дефторизирующие агенты [74].

Фрагментация σ -комплекса с генерированием нового радикала является, по существу, ароматизацией с отрывом атома фтора, но в ситуации, когда его акцептором служит фрагмент геминального по отношению к нему заместителя (схема 22).

По-видимому, реализация такого процесса связана с определенными требованиями к легкости разрыва связи X-Y и, возможно, к повышенной прочности связи Y-F. Фрагментация такого типа имеет место, например, при взаимодействии октафторнафталина с кислородцентрированными радикалами [35,36,38,39].

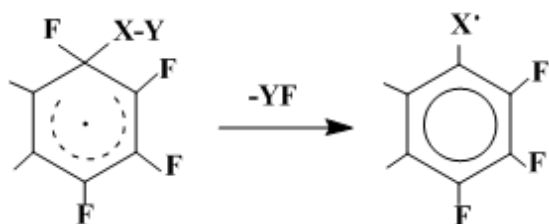


Схема 22

Для случая, когда заместитель в геминальном узле $\text{XY} = \text{ArCOO}$, продукт фрагментации YF, представляющий собой фторангидрид соответствующей бензойной кислоты, был выделен. Другой продукт фрагментации радикального σ -комплекса - гептафторнафтоксильный радикал - далее превращается в оксопроизводные полифтордигидронафталинов и полифторнафтохиноны, являющиеся конечными продуктами этих реакций (схема 16).

Можно предположить, что фрагментация с генерированием нового радикала реализуется как основной путь стабилизации σ -комплексов, образующихся в результате присоединения к гексафторбензолу [6] $\cdot\text{NO}_2$ или гидроксильного радикала [41,75]. Отщепление при этом NOF в первом случае и HF - во втором должно приводить к образованию пентафторфеноксильного радикала. В соответствии с этим из продуктов реакции в обоих случаях был выделен пентафторфенол и в случае с OH с помощью УФ-спектроскопии установлено присутствие в продуктах реакции димеров гептафторфеноксильного радикала [75].

Рекомбинация, в том числе димеризация, является наиболее характерным путем превращения полифторированных циклогексадиенильных радикалов. Рекомбинация радикального σ -комплекса с исходным радикалом с образованием производного полифторированного циклогексадиена как основной путь стабилизации интермедиата наблюдается в реакции декафторбифенила с трифторметильным радикалом. Сопоставление этих данных с результатами взаимодействия гексафторбензола с трифторметильным радикалом, которое приводит главным образом к образованию продуктов димеризации σ -комплексов, отвечающих присоединению $\cdot\text{CF}_3$ к C_6F_6 , дало основание связать возможность рекомбинации σ -комплексов присоединения $\cdot\text{CF}_3$ к $\text{C}_{12}\text{F}_{10}$ с относительно большим временем жизни циклогексадиенильного радикала в клетке обладающего высокой вязкостью декафторбифенила, в среде которого проводится реакция [16] (ср. [29]).

Рекомбинация радикальных σ -комплексов является основным направлением их стабилизации в тех случаях, когда ароматизация путем отщепления атома фтора затруднена из-за отсутствия эффективных дефторизирующих агентов. Очевидно также, что из-за высокой прочности связи C-F рекомбинация оказывается более предпочтительной, чем диспропорционирование, которое, как и рекомбинация, требует участия двух σ -комплексов. Продукты рекомбинации и димеризации радикальных полифторированных σ -комплексов образуются, как правило, с высокими выходами практически независимо от температуры и концентрации реагента, являющегося источником радикала. Например, в реакции C_6F_6 с $(C_6F_5COO)_2$ суммарные выходы этих продуктов достигают 90-98 % при изменении температуры проведения реакции от 80 до 200°C и концентрации пероксида [20] от 0,25 до 1 М. Исключение составляют те случаи, когда указанные факторы способствуют протеканию и конкурентных процессов. Так, при разложении пероксида перфторпропионила в гексафторбензоле [5] повышение температуры реакции от 50 до 80°C приводит к уменьшению выхода продуктов димеризации σ -комплексов, соответствующих присоединению $\cdot C_2F_5$, почти в 2 раза, а увеличение концентрации пероксида в 25 раз (мольное отношение пероксид : гексафторбензол 1:40 и 1:1.5 соответственно) снижает выход димеров в 10 раз. В реакции гексафторбензола с пероксидом ацетила [4] аналогичное увеличение концентрации пероксида приводит к практическому исчезновению из продуктов реакции димеров соответствующих σ -комплексов [3].

Имеются свидетельства того, что рекомбинация σ -комплексов в условиях этих реакций практически необратима. Например, длительное выдерживание продуктов взаимодействия полифторарена с источником радикала в условиях проведения соответствующей реакции не приводит ни к взаимным превращениям первично образующихся димеров σ -комплексов или продуктов рекомбинации последних с исходным радикалом или другими σ -комплексами, ни к появлению каких-либо других продуктов [3]. В известных к настоящему времени случаях гомолитический распад продуктов рекомбинации и димеризации на соответствующие σ -комплексы происходит, как правило, при температурах, намного превышающих те, при которых они образуются в результате радикальной атаки полифтораренов

Перегруппировка с 1,2-миграцией атома фтора от насыщенного атома углерода к соседнему радикальному центру является одним из наиболее важных путей стабилизации радикальных полифторированных σ -комплексов. Обнаруженная как первый пример изомеризации указанного типа в ряду свободных радикалов [19], она по своему значению выходит за рамки химии полифтораренов и имеет отношение к общей проблеме перегруппировок в результате миграции атома галогена, реализация которых еще в середине прошлого века считалась невозможной (см., например [76]). В 1962 г. появился первый обзор, в котором были обобщены данные об 1,2-миграциях атомов водорода и хлора, арильных и алкильных групп в свободных радикалах, протекающих в растворах [77]. В последующие годы экспериментальный материал, касающийся радикальных перегруппировок, постоянно наращивался и практически все обзоры, посвященные радикальным реакциям, включают рассмотрение перегруппировок свободных радикалов [78-81].

Ознакомление с этой литературой показывает, что перегруппировки радикалов, обусловленные миграцией атома галогена, до 1980 г. были известны главным образом для атома хлора [77,81,82] в полигалоидалкилах. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что 1,2-миграция атома хлора осуществляется внутримолекулярным путем [77], а результаты квантовых расчетов [83,84] показывают, что она идет через мостиковое переходное состояние с относительно невысоким энергетическим барьером (26,4 ккал/моль) [84]. Следует отметить, что во всех случаях, когда возможна конкуренция между 1,2-сдвигами атома хлора и фтора, наблюдается сдвиг атома хлора [85,86].

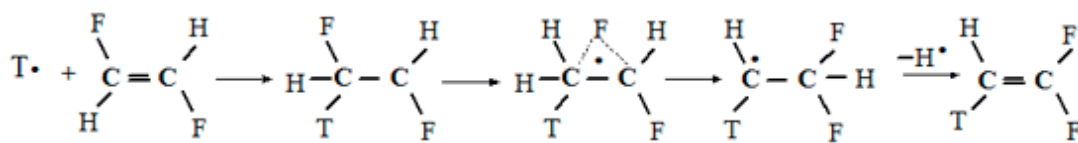
Миграция атома брома в ряду полигалоидалкильных радикалов протекает с большими скоростями, чем миграция хлора (10^{10} и 10^8 с⁻¹ соответственно), поэтому она наблюдается реже [87]. Более предпочтительным в этом случае является отщепление брома, приводящее к образованию неопределенных соединений.

Наиболее показательны примеры 1,2-миграции атомов брома в циклогексациенильных радикалах. Так, анализ спектров ЭПР показывает, что возникающие при X-облучении метанольных растворов бромбензола и *n*-бромфенола при 77 °К циклогексациенильные радикалы с атомами брома в геминальном узле претерпевают быструю перегруппировку посредством 1,2-сдвига атома брома (время жизни зафиксированного состояния 10^{-7} с) [88].

Перегруппировка радикалов с 1,2-миграцией атома фтора, как уже отмечалось, впервые была обнаружена [19] и подробно исследованна [3] нами для полифторированных

циклогексацидильных радикалов. Однако, прежде чем обратиться к анализу закономерностей протекания этих превращений, имеет смысл коротко рассмотреть появившиеся позднее данные, касающиеся перегруппировок более простых фторсодержащих радикалов, протекающих с 1,2-миграцией атома фтора.

Так, была обнаружена миграция атома фтора в 1,2-дифторэтильном: радикале, образующемся в результате присоединения трития к *транс*- или *цис*-1,2-дифторэтилену [89].



Японские химики [90] связали преимущественное образование $\text{CF}_2=\text{CHT}$ при действии трития на 1,1,2-трифторэтилен с 1,2-миграцией атома фтора в первоначально образующемся радикале CF_2CHTF , полагая, что разница в прочности связей C-F и C-H не дает оснований считать, что возможен прямой межмолекулярный путь этого превращения, реализация которого требует предпочтительного отрыва атома фтора от указанного радикала. Анализируя с этих позиций неожиданный факт образования с высоким выходом $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ в результате присоединения атома водорода к трифторэтилену [91], японские исследователи [92] для объяснения этого результата также предложили 1,2-миграцию атома фтора в образующемся на первой стадии радикале $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ и последующую димеризацию продукта этой перегруппировки - радикала CF_3CH_2 . Этими же авторами [92] определена константа скорости миграции атома фтора, равная $2 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$.

Известно, что в этильном радикале 1,2-миграция атома водорода не имеет места [80], а энергия связи C-F во фторированных углеводородах ненамного больше, чем связи C-H. Это явное несоответствие стимулировало поиск теоретических подходов к объяснению предпочтительности внутримолекулярной миграции атома фтора. Выполнены молекулярно-орбитальные расчеты энергетических барьеров 1,2-миграции атомов водорода, хлора [83,93,94] и фтора [83,95,96], которые свидетельствуют о высоком барьере такой миграции для водорода и фтора. В работе [97] с позиций теории возмущений была сделана оценка стабилизации β -галогенэтильных радикалов за счет мостикообразования:

$-\Delta E$ (ккал/моль): I (7,54), Br (2,97), Cl (0,22), F (-1,30).

Эти данные говорят о невыгодности мостикообразования для атома фтора. Основной причиной этого, по мнению автора [83], является большая разность энергий взаимодействующих орбиталей, которая уменьшается при переходе от фтора к хлору, бром и йоду. В этом же направлении изменяется и легкость 1,2-миграции атома галогена.

С другой стороны, результаты расчетов методом INDO свидетельствуют о том, что высота барьера 1,2-миграции атома фтора в 1,2-дифтор- и 1,1,2-трифторэтильных радикалах [53], а также в 1,1,2,2-тетрафторэтильном радикале [98] через промежуточную мостиковую структуру более чем в 2 раза меньше, чем для аналогичной миграции атома водорода.

В зависимости от используемого метода расчета высота барьера 1,2-миграции атома фтора в 2-фторэтильном радикале изменяется от 28,6 до 107 ккал/моль [83,96], что показывает наличие определенных трудностей в теоретической интерпретации такой миграции. Более подробно перегруппировки с миграцией атома фтора и других галогенов рассмотрены в обзоре [99].

1,2-Миграция атома фтора в полифторированных циклогексацидильных: радикалах, как показано нами [13] на основании анализа кинетической схемы реакции гексафторбензола с циклогексильным радикалом, является мономолекулярным процессом. Отношение выхода продуктов димеризации перегруппированных (П) и неперегруппированных (НП) σ -комплексов является линейной функцией концентрации радикала, зависящей от начальной концентрации его источника:

$$\text{НП/П} = K[\text{R}\cdot] = f(C_0 \text{ источника радикала}).$$

На примере взаимодействия гексафторбензола с фенильным, пентафторфенильным и циклогексильным радикалами было установлено, что повышение температуры и уменьшение концентрации источника радикала приводит к увеличению степени перегруппировки [3] (см., например, таблицу 2).

Оценка влияния на возможность протекания перегруппировки с 1,2-миграцией атома фтора стерических напряжений в геминальном узле полифторированных радикальных σ -комплексов, проведенная на примере реакций гексафторбензола с метильным и циклогексильным радикалами, близкими по полярности и заметно отличающимися по своим стерическим требованиям, показывает, что такое влияние незначительно [3].

Иллюстрируют этот вывод данные таблицы 3 по изменению степени перегруппировки (отношение выходов димеров перегруппированных и неперегруппированных σ -комплексов присоединения соответствующих радикалов к гексафторбензолу) в зависимости от концентрации источника радикала ($\cdot\text{CH}_3$ генерируется при 140°C из пероксида ди-*трет*-бутила, а $\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$ при 140°C из циклогексана в присутствии пероксида ди-*трет*-бутила) [3].

Таблица 3. Степень перегруппировки с 1,2-миграцией атома фтора в реакции гексафторбензола с алкильными радикалами [3]

Концентрация пероксида ди- <i>трет</i> -бутила, М	Радикал	
	CH_3	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$
0,77	0,29	0,27
0,42	0,50	0,32
0,38	0,58	0,47
0,33	0,85	0,58
0,19	1,12	0,68

Для оценки влияния природы заместителя в геминальном узле полифторированного радикального σ -комплекса на вероятность 1,2-миграции фтора из геминального узла был проведен расчет (расчет выполнен Л.Н.Щеголевой) неограниченным методом Хартри-Фока в приближении ЧПДП со стандартной параметризацией Попла и Сегала полных энергий и распределения спиновых плотностей в σ -комплексах, отвечающих присоединению к C_6F_6 метильного и трифторметильного радикалов, с одной стороны, и возникающих из них в результате 1,2-миграции атома фтора перегруппированных σ -комплексов - с другой [3].

Результаты расчета показывают, что для метильного радикала выгоднее на 11,6 ккал/моль σ -комплекс, отвечающий перегруппировке с миграцией атома фтора из геминального узла в соседнее положение, а для трифторметильного радикала картина обратная: на 3,8 ккал/моль выгоднее первоначально образующийся σ -комплекс с атомом фтора и трифторметильной группой в геминальном узле (схема 23).

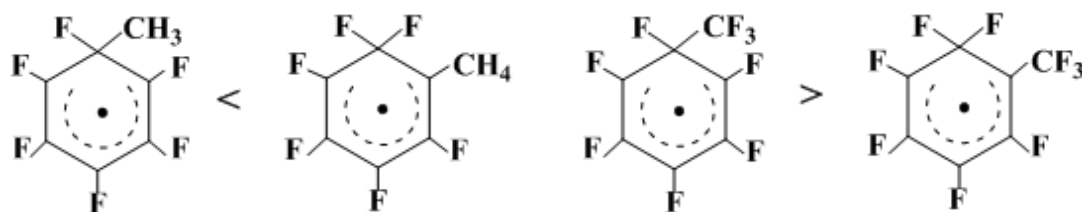


Схема 23

Недавно были опубликованы результаты теоретических исследований миграции атома фтора в свободных радикалах, в том числе полифторированных циклогексадиенильных радикалах. Результаты расчета показывают, что энергетический барьер перегруппировки ($\Delta E^\ddagger$) с 1,2-сдвигом атома фтора во фторированных циклогексадиенильных радикалах существенно ниже, чем в алкильных радикалах и осуществляется, вероятно, через мостиковое переходное состояние [100].

Таким образом, возможной движущей силой перегруппировки с 1,2-миграцией атома фтора может быть выигрыш в энергии при образовании геминального узла с двумя атомами фтора. Возрастание прочности связи C-F с накоплением геминальных атомов фтора известно [84]. Однако в тех случаях, когда заместителями в геминальном узле полифторированного радикального σ -комплекса являются атом фтора и группа с высокой электроотрицательностью (перфторалкильная или пентафторбензоилокисильная) и его электроноакцепторные свойства весьма сильны, миграции фтора к соседнему атому углерода не происходит.

Подтверждением этого служат полученные нами результаты прямого наблюдения методом ЭПР полифторированных циклогексадиенильных радикалов, образующихся в изученных радикальных реакциях полифтораренов [101].

Первые сведения о прямом наблюдении с помощью метода ЭПР циклогексадиенильных радикалов, образующихся в гомолитических реакциях полифторароматических соединений, были получены для радикалов, отвечающих присоединению атомов протия и дейтерия к гексафторбензолу и генерированных X-облучением C_6F_6 соответственно в адамантановой и адамантан- d_{16} -овой матрице [102].

Детектирование методом ЭПР гексафторциклогексадиенильных радикалов в растворе оказалось технически более простым, чем соответствующих водородсодержащих аналогов (интенсивность сигналов ЭПР фторсодержащих радикалов в сравнимых условиях намного больше, чем водородсодержащих), что позволило получить обширную информацию о структуре полифторированных циклогексадиенильных радикалов, константах скорости их образования в результате присоединения радикалов к гексафторбензолу [103]. Так, были зафиксированы полифторированные циклогексадиенильные радикалы ($R\cdot C_6F_6$), генерированные фотохимическим разложением соответствующих источников атакующих радикалов $R\cdot$ в растворе C_6F_6 при 25 °С. Константы СТВ для зафиксированного этим способом радикала $HC_6F_6\cdot$, находятся в хорошем согласии с аналогичными характеристиками для того же радикала, генерированного в адамантановой матрице [102].

Природа радикала $\cdot R$ проявляется в спектрах ЭПР гексафторциклогексадиенильных радикалов, соответствующих его присоединению к C_6F_6 , в величине константы СТВ для *ипсо*-атома фтора, которая изменяется от 65 Гс для $\cdot R = \cdot OC_2H_5$ до 152 Гс для $\cdot R = \cdot Si(C_2H_5)_3$. Эти величины отражают стерические и электронные свойства радикала $\cdot R$, а также дают информацию о структуре гексафторциклогексадиенильного фрагмента. Так, сравнивая закономерности изменения константы СТВ F^1 в ряду гексафторциклогексадиенильных радикалов, отвечающих присоединению к C_6F_6 C-центрированных радикалов, Ингольд [103] предполагает, что имеет место внеплоскостное искажение циклогексадиенильного фрагмента, степень которого определяется, по-видимому, стерическими требованиями $\cdot R$.

На примере значительного уменьшения величины константы СТВ с ядром 1H при переходе от циклогексадиенильного или пентафторциклогексадиенильного радикала к гексафторциклогексадиенильному радикалу показано, что замена геминального атома водорода на атом фтора, которая вряд ли может вызвать существенные искажения плоской структуры циклогексадиенильного радикала, сопровождается эффектом, согласующимся с этим предположением [103]. Если приведенные соображения верны, то следует ожидать еще более низкого значения по сравнению с циклогексадиенильным радикалом для констант СТВ с *ипсо*-атомом фтора в гептафторциклогексадиенильном радикале. К сожалению, попытка осуществить фотохимическую реакцию присоединения атома фтора к гексафторбензолу оказалась безуспешной [103] и соответствующий гептафторциклогексадиенильный радикал с двумя геминальными атомами фтора не был зафиксирован.

Авторами работы [104] были получены спектры ЭПР циклогексадиенильных радикалов, образующихся в результате улавливания бензолом и гексафторбензолом ароилокисильных и арильных радикалов, генерированных прямым УФ-фотолизом (ртутная лампа высокого давления, 1000 W) диароилпероксидов в кювете ЭПР-спектрометра при 25 °С.

В случае гексафторбензола фиксируются спектры ЭПР циклогексадиенильных радикалов, отвечающих присоединению к субстрату как ароилокисильных, так и арильных радикалов.

В спектрах ЭПР циклогексадиенильных радикалов, отвечающих присоединению ароилокисильных радикалов к C_6F_6 , константы СТВ с *ипсо*-атомом фтора имеют меньшие

значения, чем в арилциклогексадиенильных радикалах. Причины этих различий, очевидно, те же, что и в случае рассмотренных выше гексафторциклогексадиенильных радикалов [103].

Нами [101] при нагревании (80⁰С) раствора пентафторбензоилпероксида в гексафторбензоле или при его фотохимическом разложении (20⁰С) был зарегистрирован спектр ЭПР радикала, которому на основании сравнительного анализа констант СТВ ($\alpha_{F(1)}=82.0$; $\alpha_{F(2,6)}=22.4$; $\alpha_{F(3,5)}=6.5$; $\alpha_{F(4)}=36.8$), близких по значению известным константам для гексафторциклогексадиенильных радикалов с замещенными бензоилокисильными группами [103] была приписана структура перфтор-1-бензоилокси-циклогекса-диенильного радикала **18**.

Поскольку при термическом разложении пентафторбензоилпероксида в гексафторбензоле перегруппировка с миграцией атома фтора наблюдается как вторичный процесс [19] при повышенной температуре, мы использовали в качестве субстрата перфтор-*n*-ксилол, опираясь на наши данные о том, что при разложении пентафторбензоилпероксида в октафтортолуоле [27] при 80-200⁰С в реакции участвует только пентафторфенильный радикал.

При нагревании (90-100⁰С) раствора пентафторбензоилпероксида в перфтор-*n*-ксилоле фиксируется спектр ЭПР 1-пентафторфенил-3,6-бистрифторметил-2,4,5-трифторциклогексадиенильного радикала (**66**). Величина $\alpha_{F(1)}=69.2$ для радикала **66** меньше соответствующей константы как для радикала **18** ($\alpha_{F(1)}=82.0$), так и фенилгексафторциклогексадиенильного радикала [103] ($\alpha_{F(1)}=107.3$). Это может быть результатом влияния не только высокой электроноакцепторности пентафторфенильной группы в геминальном узле радикала **66**, но и стерического взаимодействия с CF₃ группой во 2 положении циклогексадиенильного кольца. При этом возможный вывод геминального узла из плоскости и искажение плоскости π -системы циклогексадиенильного фрагмента приводят к отклонению величин $\alpha_{F(3)}$, $\alpha_{F(4)}$, и $\alpha_{F(6)}$ радикала **66** от типичных для незамещенных полифторированных циклогексадиенильных радикалов констант СТВ [103,104].

При повышении температуры реакции до 120-138⁰С в спектре ЭПР радикала **66** наблюдаются заметные изменения, свидетельствующие о генерировании нового радикала (**67**). В спектре появляются две константы СТВ $\alpha_{F(1)}$ (50.4 и 50.0) с близкими значениями, что указывает на изомеризацию радикала **66** с миграцией атома фтора из геминального узла к соседнему атому углерода положение, занятое атомом фтора, то есть радикал **67** имеет структуру перфтор-2,5-диметил-6-фенилциклогексадиенильного радикала. Меньшие значения констант СТВ $\alpha_{F(1)}$ радикала **67** по сравнению с радикалами с геминальным узлом CFR согласуются с известной зависимостью величин $\alpha_{F(1)}$ от стерических взаимодействий заместителя в геминальном узле и его электроотрицательности [103]. Наличие двух констант СТВ $\alpha_{F(1)}$ свидетельствует о неэквивалентности атомов фтора геминального узла, что может быть связано с его выводом из плоскости молекулы. Однако близкие значения этих констант указывают на то, что искажение это незначительно и не влияет на плоское строение циклогексадиенильного фрагмента радикала **67**. Величина $g=2.0037\pm0.0003$ этого радикала типична для радикалов такого строения [103], а константы СТВ $\alpha_{F(3)}=6.5$ и $\alpha_{F(4)}=38.2$, в отличие от предшественника этого радикала **66**, близки к значениям для гексафторциклогексадиенильных радикалов, замещенных только в геминальном узле [103].

Дополнительным подтверждением структуры радикала **67** является его генерирование при нагревании (100-130⁰С) димера (**68**), выделенного препаративно [101] из продуктов разложения пентафторбензоилпероксида в перфтор-*n*-ксилоле при 140⁰С. (схема 24).

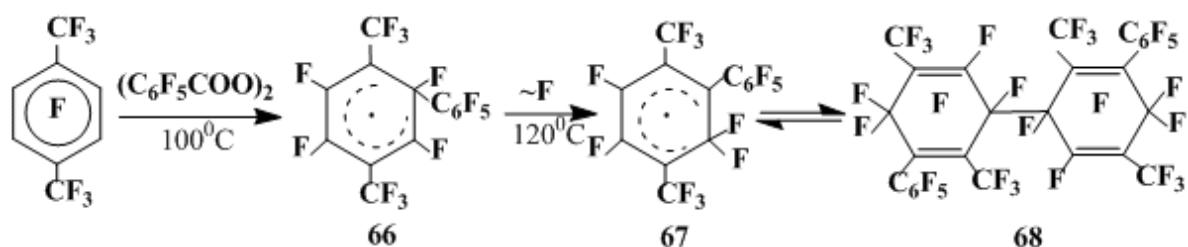


Схема 24

Заключение

В заключение следует назвать наиболее важные особенности поведения полифторароматических соединений в радикальных реакциях:

1. Предпочтительная димеризация радикальных σ -комплексов с образованием фторированных тетрагидробифенилов в отсутствие дефторированных агентов, роль которых могут играть как специальные реагенты, так и продукты реакций.

2. Пониженная, по сравнению с не фторированными аналогами, реакционная способность полифторароматических соединений по отношению к электрофильным радикалам и повышенная - по отношению к нуклеофильным радикалам.

3. Предпочтительная мета-ориентация в реакциях соединений C_6F_5X ($X=CF_3$, C_6F_5) с электрофильными радикалами ($\cdot CF_3$, $\cdot C_6F_5$), и пара-ориентация в случае нуклеофильных радикалов ($\cdot CH_3$, $\cdot CH(CH_3)OC_2H_5$)

4. Для октафторнафталина - предпочтительная атака в 1-положение в реакциях с кислородцентрированными и алкильными радикалами при низкой температуре, и предпочтительное образование продуктов атаки в положение 2 алкильных и арильных радикалов при высокой температуре.

5. Неизвестная ранее перегруппировка с 1,2-миграцией атома фтора для полифторированных циклогексациклических радикалов - короткоживущих интермедиатов радикальных реакций (σ -комплексов)

6. Новый тип стабилизации радикальных σ -комплексов в результате их фрагментации до соответствующих ароксильных радикалов, как специфическая особенность реакций полифторароматических соединений с кислородцентрированными радикалами.

Список литературы

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии В.Е. Платоновым