

Поступило в редакцию: февраль 2012

УДК 547+541.138.2:547.221

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПЕРФТОРАЛКИЛБРОМИДОВ

О.Н.Чечина*, В.В.Беренблит**, С.В.Соколов***

***ФГБОУ ВПО Самарский Государственный Технический Университет**
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244,
e-mail: chechinao@yandex.ru

****ФГУП НИИСК им.С.В.Лебедева**
198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1

*****ЗАО "Анлес"**
194044, Санкт-Петербург, Менделеевская, 2.

Аннотация. Методом поляризационных измерений и препаративного электролиза показана возможность получения перфторалкилбромидов электролизом растворов перфторкарбоновых кислот в водно-ацетонитрильной среде в присутствии бромида натрия на платиновом аноде за счет электрохимической десорбции абсорбированных атомов брома в процессе разряда перфторалкилкарбоксилатного аниона..

Ключевые слова: перфторалкилбромид, перфторкарбоновые кислоты, синтез Кольбе, бром, ацетонитрил, рентгеноконтрастное вещество, пламегаситель, препаративный электросинтез, электрохимическая десорбция, платиновый анод.

Перфторуглероды, содержащие в составе молекулы атомы брома, являются эффективными пламегасителями и используются для защиты персонала или ценного электронного оборудования при возгорании в замкнутых объемах [1]. Лабильность атома брома, как в радикальных, так в ионных реакциях, позволяет использовать его перфторалкильные соединения при синтезе новых фторорганических соединений. Перфтороктилбромид используют в качестве рентгеноконтрастного компонента газопереносящих жидкостей в медицине [2].

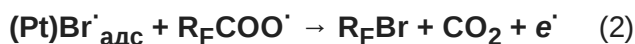
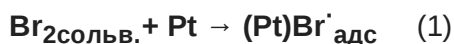
Описан ряд химических способов получения таких веществ. Эти способы требуют весьма жёстких условий и сложной аппаратуры и не обеспечивают необходимой чистоты и воспроизводимости свойств целевого продукта [3].

Для синтеза различных перфторированных соединений успешно используется электросинтез Кольбе [4-6], который не требует высоких температур и давлений и обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов в мягких условиях электролиза. Известно, что при электролизе растворов частично нейтрализованных перфторкарбоновых кислот и галогена в среде смеси ацетонитрил-вода (1:1) реализуется электрохимический вариант реакции Бородина-Хундикера с образованием соответствующих перфторалкилгалогенидов [7]. Использование перфторнонановой кислоты в присутствии элементного брома на платиновом анода при плотности тока 0,01-0,03 А/см² позволило получить перфтороктилбромид с выходом до 94 %. [8].

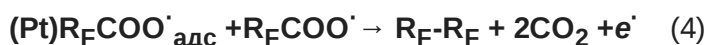
В присутствии элементного хлора на поляризационной кривой на платине появляется волна окисления галогена, по крайней мере, на вольт предшествующая адсорбции и разряду перфторкарбоксилатного аниона [7]. Было высказано предположение, что адсорбция галогена с

одной стороны и разряд анионов фторкарбоновых кислот – с другой, происходят на разных участках анодной поверхности, различающихся энергетическими характеристиками.

Анодная конденсация перфторалкильного радикала с радикалом брома на платиновом аноде, по-видимому, протекает по механизму электрохимической десорбции:



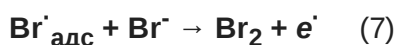
Достаточно невысокая скорость процесса лимитируется низкой концентрацией свободных радикалов брома. Процесс сопровождается заметным выходом димера Кольбе за счет адсорбции перфторкарбоксилатных радикалов в условиях дефицита радикалов брома:



Поэтому мы попытались интенсифицировать электросинтез перфтороктилбромида в условиях анодного окисления перфторкарбоновой кислоты путём увеличения концентрации адсорбированных радикалов брома на поверхности анода при совместном разряде аниона перфторкарбоновой кислоты и неорганического бромид-иона. Адсорбция бром-радикала не является препятствием для разряда аниона фторкарбоновой кислоты. В условиях избытка адсорбированных радикалов брома на аноде реализуются оптимальные условия для их электрохимической десорбции. При этом в процессе разряда аниона перфторкарбоновой кислоты происходит конденсация радикалов брома с фторалкильным радикалом:



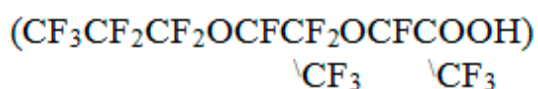
Одновременно с реакцией (6) вероятно также с большим или меньшим выходом электрохимическая десорбция брома при димеризации его радикалов:



Экспериментальная часть

В качестве электролитической среды для поляризационных измерений и препаративного электросинтеза использовали смеси ацетонитрила - (CH_3CN по ТУ 6-09-3534-87), очищенного по методике [9], с дистиллированной водой в интервале концентраций от 90 до 30 % (об.).

Из перфторкарбоновых кислот использовали перфтороктановую (пеларгоновую) кислоту ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COOH}$) фирмы Aldrich) и перфтор-2,5-диметил-3,6- диоксанановую кислоту



полученную гидролизом тримера оксида гексафторпропилена производства Кирово-Чепецкого химкомбината по ТУ 38.03.1.013. В качестве источника брома использовали натрий бромистый марки "чда" по ГОСТ 4169-76. Для ГЖХ-анализа продуктов использовали хроматограф ЛХМ-8МД - модель 5 с детектором по теплопроводности и программированием температуры 30-200 °С (6 град/мин) с газом-носителем - гелием - 40 мл/мин на колонках Ø= 3 мм, l = 3 м с неподвижной фазой 15 % масс. СКТФТ-50 на твердом носителе Celite-545 (0,16-0,2 мм при плотности набивки 0,3г/см³).

Для ректификации продуктов использовали микроколонку Ø= 8 мм, l =100 мм с насадкой спиралей Левина 2x2 мм, при контролировании состава фракций ГЖХ.

Продукты электросинтеза идентифицировали по спектрам ЯМР ¹⁹F, снятых на спектрометре BrukerSpectrospin H-500 с частотой 470,6 МГц в растворе гексафторбензола с использованием дейтероацетона в качестве внутреннего стандарта.

Поляризационные измерения проводили в гальванодинамическом режиме по методике, описанной ранее [10], с использованием хлорсеребряного электрода сравнения.

Препаративный синтез перфтор-1-бромоктана

Электролизёр представлял собой цилиндрический сосуд вместимостью до 30 мл с магнитной мешалкой и змеевиком водяного охлаждения. На крышке электролизера укреплялись токоподводы электродов, термометр и газотводная трубка с обратным холодильником.

В качестве анода использовали платиновую пластину с рабочей поверхностью $4,4 \text{ см}^2$, катодами служили две никелевые сетки с рабочей площадью $2,2 \text{ см}^2$, размещенные с обеих сторон анода при межэлектродном расстоянии равном 1 см.

Электролит готовили, смешивая 3,09 г (0,03 моля) бромида натрия и 4,64 г (0,01 моля) перфторпеларгоновой кислоты с 50 % об. раствором ацетонитрила в воде и доводя объем электролита до 20 мл. Электролит расслаивался на два слоя: нижний водный слой представлял собой раствор бромида натрия, который высаливал перфторпеларгоновую кислоту, растворяющуюся в верхнем слое ацетонитрила.

При перемешивании слоев образовывалась эмульсия, электролиз которой вели с водяным охлаждением при температуре 25°C при анодной плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$ силой тока 1,32 А до исчерпания перфторпеларгоновой кислоты, когда электролит через час, став нейтральным, гомогенизировался. Выделяющийся на аноде бром слегка окрашивал электролит. После окончания электролиза на дне электролизера в виде тяжелого фторорганического слоя отслаивался жидкий продукт, который отделяли, отмывали 5% Na_2CO_3 , сушили над MgSO_4 и ректификовали.

Выделили 4,40 г жидкого продукта с $T_{\text{кип}} = 143^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^{19}F , приведенный в таблице 1, позволил идентифицировать его как перфтор-1-бромоктан с содержанием основного вещества 97 % масс. Примесь 3 % представляла собой продукт синтеза Кольбе - перфторгексадекан. Выход перфтор-1-бромоктана составил по веществу 91 % мол и по току 37 %.

Препаративный синтез перфтор-2-бром-2,5-диметил-3,6-диоксанонана

В электролизёр загружали 20 мл аналогичным образом приготовленной смеси 4,96 г (0,01 моля) перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанонановой кислоты 3,09 г NaBr (1,5 г-моль/л) в 50 % об. растворе ацетонитрила в воде. Электролиз вели при перемешивании и температуре 25°C , снизив анодную плотность тока до $0,2 \text{ А/см}^2$, силой тока 0,88 А. Через час индукционного периода электросинтеза наблюдалось образование продукта, который каплями стекал с поверхности анода на дно электролизера, образуя третий, самый нижний слой. Еще через 40 минут электролиза электролит стал нейтральным и произошла гомогенизация его двух верхних слоев. Фторорганический нижний слой отделяли и обрабатывали аналогично вышеописанному. Получили 5,3 г практически чистого целевого перфтор-2-бром-2,5-диметил-3,6-диоксанонана с $T_{\text{кип.}} = 139^\circ\text{C}$ при 740 мм рт. ст., идентифицированного по спектру ЯМР ^{19}F , приведенному в табл. 1. Содержание продукта димеризации по Кольбе не превышало 1 % масс. Выход перфтор-2-бром-2,5-диметил-3,6-диоксанонана достигал 99 % мол по веществу и 36 % по току.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные измерения

На рис. 1 приведены анодные поляризационные кривые платины в водно-ацетонитрильных 0,5 М растворах перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанонановой кислоты, снятые на фоне 1,5 М бромида натрия при различных соотношениях компонентов среды.

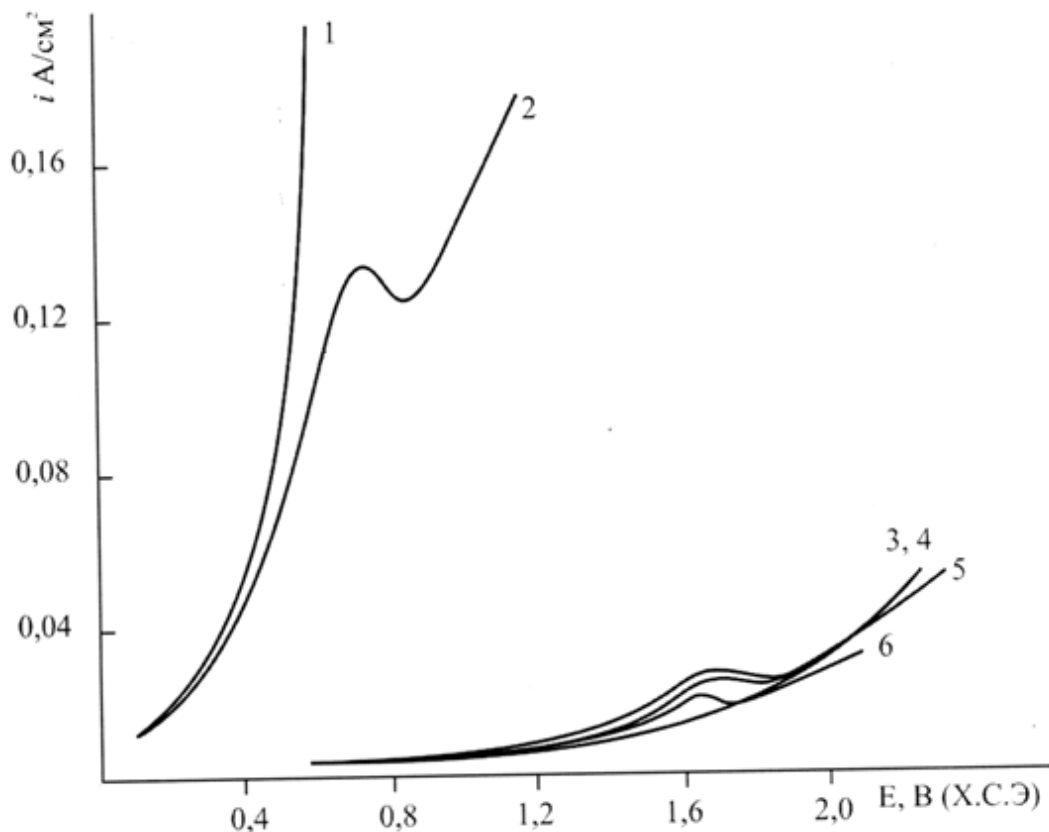


Рис. 1. Поляризационные кривые Pt-анода в смесях $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ на фоне 1,5 М:

1 - 30:70 % об.; 2 – 50:50 % об.; 3-6 в растворах $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFCF}_2\text{OCFCOOH}$
0,5 М CF_3 CF_3

3 - 30:70 % об.; 5 – 50:50 % об.; 4 и 6 – 90:10 % об.; 6 - в отсутствие NaBr

На кривых 1 и 2, снятых в отсутствие перфторкарбоновой кислоты при содержании ацетонитрила в смеси с водой 30 и 50 % об. наблюдался быстрый рост поляризации, свидетельствующий о разряде брома в области потенциалов 0,6-0,8; их адсорбции на поверхности анода и десорбции в виде молекулярного дибромида.

В присутствии перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксаноновой кислоты на кривых 3-5 при содержании ацетонитрила 30, 50 и 90 %об. наблюдалось существенное увеличение поляризации анода. Очевидно, это связано с вытеснением воды из двойного слоя анионами перфторкарбоновой кислоты и их последующим разрядом на занятой бром-радикалами поверхности анода и электрохимической десорбцией, приводящей к образованию перфтор-2-бром-5-метил-3,6-диоксанонана.

В отсутствие бромида натрия поляризационная кривая 6 отвечает электрохимической десорбции перфтордиоксаалкильных радикалов с образованием димеров, соответствующих синтезу Кольбе.

Поляризационные измерения, по крайней мере, не противоречат возможности разряда анионов перфторкарбоновых кислот на поверхности анода, покрытой адсорбированными радикалами брома.

Таким образом, адсорбция галоген-радикала, конкурируя с адсорбцией перфторкарбоксилатных и перфторалкильных радикалов, препятствует электрохимической десорбции перфторалкильных радикалов в синтезе Кольбе.

Ранее было показано [5,6], что оптимальный выход перфторполиэфиров при анодной конденсации перфтороксаалкилкарбоновых кислот по Кольбе достигается при объемном соотношении $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ равном 90:10.

Для реализации вышеупомянутого конкурирующего процесса, приводящего к электросинтезу перфторалкилбромидов в качестве целевого продукта, необходимо было найти оптимальные условия препаративного электролиза, которые обеспечили бы увеличение концентрации адсорбированного галогена на аноде и снижение адсорбции перфторалкилкарбоксилатных радикалов на аноде.

Была исследована зависимость выхода перфторалкилбромидов от плотности тока и состава водно-ацетонитрильных смесей в препаративных электролизах 0,5 М растворов перфторгексановой и перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанонановой кислот в присутствии 1,5 М бромида натрия на платиновом аноде с никелевым катодом. Результаты, приведены в таблице 2.

Очевидно, что максимальные выходы перфторалкилбромидов достигаются при соотношении объемов ацетонитрила и воды существенно отличающемся от оптимального для реализации синтеза Кольбе 90:10. В данном случае оптимум находится вблизи равнообъемного соотношения 50:50, обеспечивая выходы перфторалкилбромидов выше 90 % мол., тогда как выходы продуктов димеризации в синтезе Кольбе не превышают 10 %мол.

Увеличение доли ацетонитрила в среде выше 50 % об. приводит к росту как растворимости перфторкарбоновых кислот в смеси, так и адсорбции их анионов на аноде при высокой анодной поляризации, обеспечивающей электросинтез Кольбе с ростом выхода димеров при 90 % об. CH_3CN [5,6].

Сопоставление зависимости выходов по веществу и по току перфтор-2-бром-5-метил-3,6-диоксанонана от плотности тока и состава среды с поляризационными измерениями, по-видимому, подтверждают представления о том, что лимитирующей стадией процесса является адсорбция радикалов брома, образовавшихся в результате разряда бром-анионов при существенно более низких анодных потенциалах.

При снижении содержания ацетонитрила в среде ниже 40 % об. растворимость перфторкарбоновых кислот в смеси падает, что сопровождается мицеллообразованием. Это приводит к сильному вспениванию электролита, связанному с адсорбцией анионов кислоты, выступающих в качестве эмульгатора, на границе электролита и электролизных газов.

Высаливающее действие бромида натрия приводит к образованию эмульсии с формированием мицеллярных структур, содержащих ацетонитрил и перфторкарбоновую кислоту. Граница мицелл с водным раствором бромида натрия стабилизируется анионами перфторкарбоновых кислот.

Как следует из данных табл. 2 выход перфторалкилбромида при электролизе перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанонановой кислоты заметно выше и меньше зависит от соотношения ацетонитрил-вода, чем в случае перфторнонановой кислоты. Это может быть связано с затруднением адсорбции перфторкарбоксилатного радикала из-за присутствия трифторметильной группы в β -положении к карбоксильной группе. Вероятно, влияние также оказывает свободное вращение перфторалкильных фрагментов вокруг эфирных связей структуры. Всё это объясняет более плотную упаковку перфторалкильных радикалов при адсорбции на границе раздела фаз.

ВЫВОДЫ

1. Препаративный электролиз растворов перфторкарбоновых кислот на Pt-аноде на фоне 1,5 М бромида натрия в среде смеси ацетонитрила с водой свидетельствует о возможности электросинтеза различных перфторалкилбромидов с выходом по веществу до 90 % мол.
2. Поляризационные кривые, снятые на Pt-аноде в среде смеси ацетонитрила с водой на фоне 1,5 М бромида натрия с достаточно большой вероятностью подтверждают механизм электрохимической десорбции перфторалкилбромидов в результате разряда анионов перфторкарбоновых кислот на поверхности анода, занятой адсорбированными бром-радикалами.

Таблица 1. Спектры ЯМР¹⁹F перфторалкилбромидов.

6. В.Ф.Черстков, В.А.Гринберг, С.Р.Стерлин, Ю.Б.Васильев, Л.С.Герман // Изв. АН СССР, сер. хим. 1990, N10, 2448
7. В.А.Гринберг, В.Ф.Черстков, С.Р.Стерлин, Ю.Б.Васильев, Л.С.Герман // Изв. АН СССР, сер. хим., 1990, N8, С. 1841
8. Авт. свид. СССР N 1141706, 1984, МКИ "Способ получения перфтороктилборомида"
9. "Органикум". Практикум по органической химии, 1979, "Мир", Москва, Т. 2, С. 356.
10. Чечина О.Н., Беренблит В.В., Левин А.И. // ЖПХ, 1999, Т.72, Вып. 3, С. 410-415.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии А.Я. Запеваловым