

УДК 541.12.03 + 547.7/.8

## Механохимический синтез фторпроизводных бензола, пиридина и нафталина

А. В. ДУШКИН<sup>1</sup>, Л. М. КАРНАТОВСКАЯ<sup>1</sup>, Е. Н. ЧАБУЕВА<sup>1</sup>, С. В. ПАВЛОВ<sup>1</sup>, В. С. КОВРИН<sup>2</sup>, В. Ф. СТАРИЧЕНКО<sup>2</sup>, С. З. КУСОВ<sup>2</sup>, В. В. КНЯЗЕВ<sup>2</sup>, В. В. БОЛДЫРЕВ<sup>1</sup>, Г. А. ТОЛСТИКОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: Dushkin@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 13.04.2001)

### Аннотация

На примере реакции нуклеофильного замещения хлора на фтор показана принципиальная возможность осуществления твердофазного синтеза фторароматических соединений в условиях механохимической активации, а также интенсификации автоклавного и жидкофазного процессов фторирования путем использования предварительно активированного фторирующего агента. В качестве базовых полихлорароматических соединений взяты гексахлорбензол, пентахлорпиридин, октахлорнафталин. В качестве фторирующих агентов использованы фториды щелочных и щелочноземельных металлов, а также композитные смеси на их основе. Обнаружено, что в системах фторид калия – фторид кальция, а также карбонат калия – фторид кальция происходит образование смешанного фторида  $\text{KCaF}_3$ , являющегося новым фторирующим агентом повышенной активности.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов, позволяющих значительно ускорить твердофазный химический процесс, является метод механической активации [1]. Примером перспективной области использования этого метода в органическом синтезе, с нашей точки зрения, могут служить синтезы фторароматических соединений, традиционные способы получения которых, обычно осуществляющиеся путем нуклеофильного замещения галогена в соответствующих хлорпроизводных, хорошо изучены. В качестве реагента, позволяющего осуществить обмен атома хлора на фтор, используются преимущественно фториды металлов, в основном фтористый калий.

В промышленности процесс фторирования хлорароматических соединений проводится в жестких условиях: нагревание до температур порядка 500 °С, выдержка до 60 ч, зна-

чительный избыток фторирующего агента [2]. Дополнительные обстоятельства, ухудшающие технологические показатели процесса, заключаются в необходимости использования автоклавов, трудностях при обработке остатков реакционных масс после выделения целевых продуктов, значительном количестве твердых отходов. Реакции фторирования ароматических соединений могут быть проведены также жидкофазным путем в растворителях типа формамида или сульфолана при атмосферном давлении и более низких температурах, особенно с использованием краун-эфиров в качестве катализаторов межфазного переноса [3]. Недостатками проведения реакций в растворителе являются его высокая стоимость, а также необходимость его регенерации либо уничтожения после проведения синтеза.

В настоящей работе исследована возможность проведения твердофазного механохи-

мического синтеза фторароматических соединений из соответствующих хлорпроизводных с использованием ряда фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также проведен поиск путей интенсификации автоклавного и жидкофазного процессов путем предварительной механической активации фторидов и их смесей. Таким образом, работа делалась на две части – собственно механохимический синтез и использование активированных фторидов в автоклавном и жидкофазном синтезе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходных соединений были взяты гексахлорбензол (ГХБ), пентахлорпиридин (ПХП), октахлорнафталин (ОХН). Механическую активацию смесей порошков с различными молярными соотношениями проводили в мельнице АПФ, а эксперименты по фторированию – в планетарно-центробежной мельнице АГО-2. Состав полученных смесей анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [4].

Рассмотрим собственно механохимический синтез фторароматических соединений. В табл. 1 приведены результаты проведения реакций фторирования исходных ароматических соединений. Длительность совместной обработки фторида калия и органических соединений составляла 10 и 120 мин. Как видно, в выбранных условиях механохимического проведения реакции наиболее легко фто-

ТАБЛИЦА 1

Степень превращения во фторпроизводные исследованных хлорароматических соединений при использовании в качестве фторирующего агента KF

Соединение	Совместная обработка в АГО-2, мин	Степень превращения, массовая доля, %
Гексахлорбензол	10	Следы
	120	22.0
Октахлорнафталин	10	31.5
	120	75.0
Пентахлорпиридин	10	4.4
	120	35.4

*Примечание.* Молярное отношение KF/хлорорганическое вещество равно 5:1.

ТАБЛИЦА 2

Влияние длительности совместной обработки KF и октахлорнафталина в АГО-2 на протекание реакции фторирования

Время, мин	Степень превращения, массовая доля, %
10	31.5
20	43.4
60	70.5
120	75.0
300	99 % (смола)

*Примечание.* Отношение KF : ОХН = 5:1.

рируется октахлорнафталин, а наиболее трудно – гексахлорбензол. По мере увеличения длительности обработки наблюдалось повышение конверсии и степени замещения, т. е. числа обменявшихся атомов хлора на атомы фтора. Однако чрезмерно продолжительная обработка приводила к практически полному осмолению реакционной смеси (табл. 2).

Применение в этой реакции фторидов других металлов позволило сделать вывод о том, что активность фторирующего агента возрастает от фторида лития к фториду цезия и от фторида кальция к фториду бария (табл. 3). По доступности, стоимости и относительной реакционной способности перспективу промышленного применения в реакциях фторирования

ТАБЛИЦА 3

Влияние природы фторирующего агента на степень превращения октахлорнафталина во фторсодержащие продукты

Фторирующий агент	Степень превращения, массовая доля, %	Состав
NH <sub>4</sub> F	14.0	1,3F
LiF	15.5	1-3F
NaF	16.5	1-4,8F
KF	39.5	1-5F
RbF	23.7	1-4F
CsF	57.5	1-4F
CaF <sub>2</sub>	9.7	1,3-6,8F
SrF <sub>2</sub>	19.7	1,2,4,5,8F
BaF <sub>2</sub>	31.5	1-4F

*Примечание.* Длительность совместной обработки в АГО-2 10 мин; молярное отношение фторирующий агент/ОХН = 5:1; 1,2,3F и т. д. – число атомов фтора в молекуле полигалогиднафталина.

ния могут иметь, очевидно, лишь KF, NaF и CaF<sub>2</sub>. Именно эти соединения были выбраны нами как объекты для изучения особенностей механохимической активации.

Известно, что в ходе механической обработки все фториды накапливают искажения в кристаллической решетке, что проявляется в уширении рефлексов на порошковых дифрактограммах, наблюдающемся после активации [5]. Если пользоваться уширением рефлексов как мерой активации, то в ряду KF, NaF и CaF<sub>2</sub> максимальная степень активации достигается в случае CaF<sub>2</sub>, за ним идет NaF и в меньшей степени активируется KF. Нами изучена активация как индивидуальных фторидов, так и их смесей.

Как сказано выше, в качестве фторирующего агента наиболее часто используется сравнительно активный и доступный фторид калия, который тщательно обезвоживают перед проведением реакции. Необходимость тщательной осушки диктуется рядом причин. Во-первых, наличие воды может резко снижать скорость реакции; во-вторых, присутствие воды зачастую приводит к реализации нежелательных направлений, т. е. к образованию побочных продуктов либо смол. Поэтому в качестве альтернативы гигроскопичному фториду калия нами были приготовлены и изучены в реакции фторирования хлорароматических соединений композитные смеси различного состава на основе фторидов натрия, калия и кальция. Установлено, что применение композитных смесей состава NaF-KF либо NaF-CaF<sub>2</sub> приводит к существенно более низким результатам, чем достигнутые на индивидуальном фториде калия. На дифрактограммах композитных смесей после активации видны только рефлексы индивидуальных фторидов, а их активность является суперпозицией активностей исходных соединений (табл. 4 и 5).

Наиболее интересные результаты получены в случае частичной замены KF на CaF<sub>2</sub>. Сообщалось об образовании в этой системе смешанного фторида состава KCaF<sub>3</sub> [6]. Мы наблюдали образование этого фторида при механической активации смеси фторидов калия и кальция с различным молярным соотношением компонентов. Так, при обработке эквимольной смеси фторидов (рис. 1) полу-

ТАБЛИЦА 4

Влияние состава фторирующего агента на степень превращения ОХН во фторсодержащие продукты

Фторирующий агент	Степень превращения, массовая доля, %
KF	75.0
NaF	38.9
KF + NaF (1:1)	43.0

*Примечание.* Молярное отношение (KF+NaF) : ОХН - 10:1; длительность совместной обработки в АГО-2 - 120 мин.

ТАБЛИЦА 5

Сравнительная активность смесей различного состава на основе фторидов натрия и кальция в реакции фторирования ОХН

Фторирующий агент	Степень превращения, массовая доля, %
NaF	16.5
CaF <sub>2</sub>	9.7
NaF + CaF <sub>2</sub> (1:5)	12.1

*Примечание.* Длительность совместной обработки в АГО-2 10 мин; молярное отношение фторирующий агент/ ОХН - 5:1.

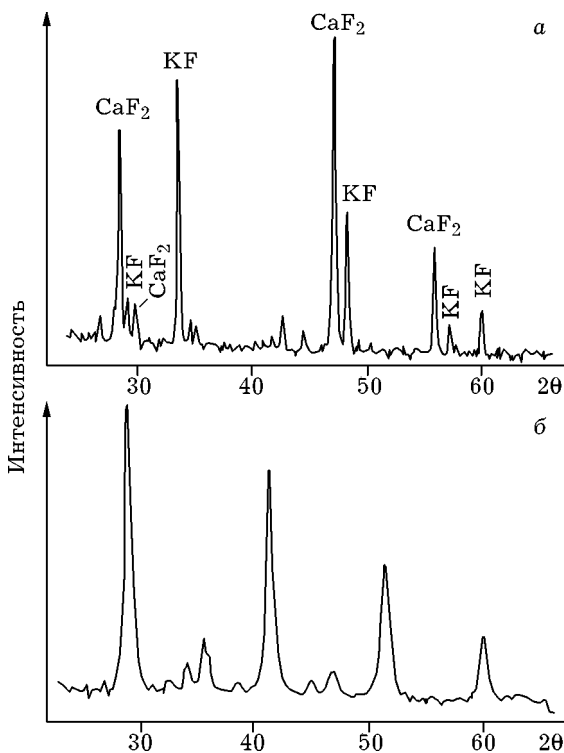


Рис. 1. Дифрактограмма смеси фторидов калия и кальция до (а) и после (б) активации.

чается практически чистая фаза состава  $\text{KCaF}_3$ . Механическая активация фторидов в молярном соотношении 1:2 и 2:1 дает смесь сложного калий-кальциевого фторида и компонента, находящегося в избытке. После активации состава с 5-кратным избытком  $\text{CaF}_2$  на дифрактограмме полностью исчезают рефлексы KF. При этом твердый раствор KF в  $\text{CaF}_2$  не образуется – смещения рефлексов нет. После отжига при 600 °C в течение часа в дополнение к фториду кальция на дифрактограмме появляются рефлексы смешанного фторида  $\text{KCaF}_3$ .

Образующийся смешанный фторид  $\text{KCaF}_3$  обладает хорошей растворимостью в воде и органических растворителях типа сульфолана и является фторирующим агентом, активность которого превышает таковую фторида калия. Так, с использованием композитной смеси  $\text{KF} + \text{CaF}_2$  реакция фторирования пентахлорпиридина проходит практически нацело всего за 30 мин, тогда как при использовании KF выход продуктов через 120 мин составляет 35.8 %, а  $\text{CaF}_2$  – 14.8 % (табл. 6). Такое резкое увеличение скорости реакции может быть обусловлено как нелинейностью ее кинетики, так и появлением в определенный момент времени значительного количества смешанной, более активной фазы.

Смешанный фторид проявляет себя активным фторирующим агентом (превышающим по активности фторид калия) не только в механохимическом, но особенно в жидкофазном процессе фторирования, что будет показано во второй части работы, посвященной использованию активированных фторидов. Учитывая перспективу практического примене-

ния фторида  $\text{KCaF}_3$ , мы изучили возможность его получения из более дешевых и доступных компонентов. На основании анализа соответствующих дифрактограмм нами показана возможность образования фазы смешанного калий-кальциевого фторида при совместной механической обработке  $\text{CaF}_2$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с различным молярным соотношением. Подбор оптимальных условий реакций фторирования может позволить в перспективе осуществлять синтез активного фторирующего агента непосредственно из флюорита и поташа.

Таким образом, механическая активация фторидов и их смесей приводит к сложным физико-химическим превращениям, а именно:

- накоплению потенциальной энергии в виде дефектов кристаллической решетки;
- образованию новых устойчивых кристаллических фаз смешанного состава, т. е. фактически синтезу новых соединений.

Перечисленные физико-химические превращения в свою очередь изменяют активность фторирующих агентов, используемых в реакции.

Как видно из полученных результатов (см. табл. 1 и 3), степень превращения в полифторированные продукты при проведении собственно механохимического синтеза в среднем довольно невысока. По аналогии с традиционными способами получения фторароматических соединений мы предположили, что степень превращения будет увеличиваться с повышением температуры реакции. В связи с этим проведены эксперименты с изменением температуры охлаждающей воды, как параметра, способного влиять на температуру реакции. Действительно, степень превращения во фторсодержащие продукты для реакции фторирования октахлорнафталина растет до температуры 25 °C (табл. 7), одна-

ТАБЛИЦА 6

Сравнительная активность фторидов калия и кальция и их смесей в реакции фторирования ПХП

Фторирующий агент	Совместная обработка в АГО-2, мин	Степень превращения, массовая доля, %
K F	10	4.4
$\text{CaF}_2$	10	5.8
$\text{KF} + \text{CaF}_2$ (1:5)	10	8.3
K F	120	35.8
$\text{CaF}_2$	120	14.8
$\text{KF} + \text{CaF}_2$ (1:5)	30	100 (смола)

ТАБЛИЦА 7

Влияние температуры на процесс фторирования ОХН

Температура охлаждающей воды, °C	Степень превращения, массовая доля, %
+10	31.5
+25	48.5
+70	22.1

Примечание. Молярное отношение  $\text{KF} : \text{ОХН} = 5:1$ ; длительность совместной механической обработки 10 мин.

ко при дальнейшем ее увеличении степень превращения в конечные продукты снижается. Известно, что основной причиной повышения активности индивидуальных соединений в процессе механической активации является запасание потенциальной энергии в виде дефектов кристаллической решетки. Поскольку с увеличением температуры увеличивается пластичность органического компонента смеси реагентов, это ведет к снижению механических нагрузок и соответственно уменьшает накопление дефектов в неорганических фторидах. Степень активации начинает падать, что и приводит к наблюдающемуся снижению степени превращения в продукты реакции.

Для поиска путей интенсификации автоклавного и жидкофазного процессов фторирования путем проведения предварительной механохимической активации исходных фторидов и их смесей проведены две серии экспериментов: твердофазные – в автоклавах, жидкофазные – в растворителях. В табл. 8 представлены усредненные данные экспериментов по получению гексафторбензола в автоклавах. Как видно, механическая активация фторида калия приводит к увеличению степени превращения в полифторированные ароматические соединения, причем в наиболее

ценные – гекса- и пентафторбензолы – примерно на 10 %. Количество фторирующего агента может быть уменьшено в 1.5 раза, время реакции сокращается с 20 до 10 ч. Следует также отметить, что применение активированного фторида калия приводит к улучшению условий выгрузки остатков реакционной массы из автоклавов.

Влияние активации фторирующего агента на жидкофазный процесс изучено на модельной реакции фторирования 3,4-дихлорнитробензола (3,4-ДХНБ). Время реакции составляло 1 ч, состав реакционной массы контролировали методом газовой хроматографии. Видно (табл. 9), что использование предварительно активированного фторида калия приводит к увеличению степени превращения во фторпроизводные. При этом наблюдается рост конверсии по мере увеличения длительности предварительной механической обработки фторида калия. Наиболее активным фторирующим агентом в этой реакции оказалась смешанная фаза  $KCaF_3$ , образующаяся, как говорилось выше, при механической обработке эквимольной смеси фторидов калия и кальция. Ее активность примерно в 1.5 раза выше по сравнению с чистым фторидом калия (в пересчете на содержание фтора).

ТАБЛИЦА 8

Получение гексафторбензола в автоклавном процессе

KF/ГХВ	Время, ч	Состав, массовая доля, %					
		F-6	F-5	F-4	F-3	ОФТ	F-6+F-5
<i>Без активации</i>							
3 / 1	20	47.2	31.0	9.9	8.7	0.4	78.2
2 / 1	20	39.5	29.4	15.2	4.5	3.5	68.9
<i>С активированным фторидом калия</i>							
3 / 1	20	63.0	26.5	–	–	2.0	89.5
2 / 1	20	65.2	25.1	1.1	0.6	2.7	90.3
3 / 1*	10	4	25	38	–	–	29
3 / 1	10	62	25	9	–	4	87
2 / 1	10	49	21	2	–	14	70

*Примечание.* Параметры процессов автоклавирования: температура +470 °С, соотношения компонентов массовые; F-6; F-5; F-4; F-3 – фторбензолы с соответствующим числом атомов фтора; ОФТ – октафтортолуол.

\* Использован неактивированный фторид калия.

ТАБЛИЦА 9

Фторирование 3,4-дихлорнитробензола (ДХНБ) жидкофазным способом в 4-фтор-3-хлорнитробензол

Фторирующий агент	Отношение ДХНБ/фторирующий агент	Степень превращения, массовая доля, %
KF, неактивированный	1/2.2	61.4
KF, неактивированный	1/1.2	46.6
KF, активация 20 мин	1/1.2	54.7
KF, активация 40 мин	1/1.2	62.2
KF, активация 60 мин	1/1.2	65.3
CaF <sub>2</sub> , активация 20 мин	1/2.0	22.3
KF + CaF <sub>2</sub> (молярное отношение 1:1), активация 60 мин	1/1.2	71.6

Примечание. Температура реакции 150 °С; длительность 1 ч.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результатом проведенных исследований является следующее:

– показана принципиальная возможность осуществления твердофазной реакции в условиях механической обработки смеси реагентов;

– установлено положительное влияние механохимической активации фторидов металлов, используемых в реакциях обмена хлора на фтор в полихлорированных ароматических соединениях, на автоклавный и жидкофазный процессы;

– установлена возможность синтеза смешанной фазы KCaF<sub>3</sub> как из индивидуальных KF и CaF<sub>2</sub>, так и из флюорита и поташа;

– показана возможность применения в реакциях фторирования смешанного фторида KCaF<sub>3</sub> и обнаружена его повышенная активность в этих реакциях;

– установлено различное влияние активированных фторирующих агентов на протекание автоклавных и жидкофазных процессов.

На имеющемся оборудовании не удается достичь высоких степеней замещения хлора на фтор, поэтому в настоящее время этот способ может быть рекомендован для синтеза преимущественно низкозамещенных продуктов фторирования. Разработанный механохимический способ проведения и интенсификации фторирования хлорароматических соединений может быть применен в других процессах органического синтеза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 V. V. Boldyrev, Reactivity of Solids. Past, Present and Future, Blackwell Science Inc., Oxford, 1996, p. 267.
- 2 Синтезы фторорганических соединений, Под ред. И. Л. Кнунянца, Г. Г. Якобсона, Химия, Москва, 1973.
- 3 С. З. Кусов, Э. Г. Лубенец, В. Н. Кобрина, А. Г. Хмельницкий, Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 3 (1986) 81.
- 4 А. Е. Гражданников, В. Н. Кобрина, Л. М. Карнатовская, Тез. докл. VI Всерос. конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000", Новосибирск, 2000, с. 183.
- 5 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 6 И. Э. Краузе, А. Г. Бергман, ДАН СССР, 35,1 (1942) 21.