

На правах рукописи



**Никульшин Павел Викторович**

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  
ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С ХЛОРОМ, БРОМОМ И ИХ ИСТОЧНИКАМИ**

(02.00.03 – Органическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

**Платонов Вячеслав Евдокимович**

Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

**Официальные оппоненты:**

**Адонин Николай Юрьевич**

Доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

**Степанов Александр Александрович**

Кандидат химических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск

**Ведущая организация**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва**

Защита состоится «7» октября 2016 г. в 9 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 003.049.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, НИОХ СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.ed.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9, ученому секретарю диссертационного совета Д 003.049.01; e-mail: [dissovet@nioch.nsc.ru](mailto:dissovet@nioch.nsc.ru).

Автореферат разослан « » августа 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор

Шульц Эльвира Эдуардовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Химия полифторароматических соединений в настоящее время является важной областью химии аренов, позволяя в более широком и глубоком плане осуществлять решения ряда фундаментальных проблем этой области. Интенсивное развитие химии полифторароматических соединений в последние 50 лет позволило осуществить поиск областей практического использования полифтораренов, включающих медицину, сельское хозяйство, созданий полимеров, жидких кристаллов, полупроводниковых материалов, дендримеров. Осуществление исследований в этих направлениях проводятся с использованием в качестве важных базовых соединений – хлор- и бромполифтораренов. Кроме того хлор- и бромсодержащие полифторарены являются ключевыми продуктами для получения широкого круга полифторароматических соединений с различными функциональными группами. Методы получения хлор- и бромполифтораренов основаны на реакциях неполной замены атомов хлора и брома в перхлораренах и гексабромбензоле под действием фторида калия, а также электрофильном замещении атомов водорода в полифторарене на хлор и бром в среде олеума. Однако, эти пути дают возможность синтезировать ограниченное число хлор- и бромполифтораренов. Другой путь синтеза этих соединений, заключается в замене функциональных групп, в основном аминно-группу, на атомы хлора и брома. При этом следует отметить, что введение аминно-группы в полифторарен часто происходит не селективно, что затрудняет синтез индивидуальных хлор- и бромполифтораренов. В целом эти методы не позволяют осуществлять синтез достаточно широкого круга хлор- и бромполифтораренов. В связи с этим разработка новых путей синтеза хлор- и бромполифтораренов является актуальной задачей. Нам представляется, что перспективный путь синтеза данных аренов заключается в замене легко и достаточно селективно вводимой в полифторарен тиольной группы с помощью нуклеофильного замещения на атом хлора или брома.

**Цель работы.** Исследование термических реакций полифторарентиолов с хлором, бромом и их источниками, направленноё на разработку общих препаративных методов получения различных хлор- и бромполифтораренов, включая труднодоступный 1,2,4-трифтортрихлорбензол; изучение реакций нуклеофильного замещения 1,2,4-трифтортрихлорбензола.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** В результате проведённого исследования изучены реакции известных и новых полифторарентиолов с хлором и бромом, а также их источниками:  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$ . Показано, что процесс замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора или брома протекает с высокой

селективностью, хорошими выходами и целевые продукты получают с высокой чистотой. Реакции хлорирования и бромирования полифторарентиолов осуществляют в проточной системе при 400-500°C, либо в ампулах при 150-240°C. Таким образом нами был разработан общий метод получения различных хлор- и бромполифтораренов, включая производные ряда бензола, индана, дифенила и пиридина. Данный метод реализован для синтеза не только монохлор- и монобромполифтораренов, но и дихлор- и дибромполифтораренов. При этом атомы хлора и брома в полифторбензолах находятся в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к заместителю или атомам хлора и брома. Производные перфториндана содержат атомы хлора и брома в 5- или 5- и 6-положениях, декафтордифенила – в положении 4- и 4,4'-, пентафторпиридина - в положении 4.

Разработан новый метод получения труднодоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола, основанный на использовании технической смеси изомерных тетрафтордихлорбензолов. Метод заключается во введение в тетрафтордихлорбензолы тиольной группы и её замещение на атом хлора. Процесс хлорирования осуществляется с помощью Cl<sub>2</sub> в проточной системе при ~400°C или периодически с использованием PCl<sub>5</sub> (~200°C). 1,2,4- Трифтортрихлорбензол получен с хорошим выходом и обладает высокой чистотой.

Предложен новый способ получения труднодоступного 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола хлорированием смеси дихлорангидрида тетрафторфталево́й кислоты и 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталида хлором в проточной системе при 500-550°C.

Впервые изучены реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами. Показано, что в этих реакциях преимущественно образуется изомер, содержащий заместитель в *орто*- и *пара*-положениях относительно атомов хлора.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на XLIII Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2004 г), Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики» (Северск, 2004 г), II конференции «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности» (Пермь, 2004 г), конференции РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий» (Владимир, 2005 г), 7-й Всероссийской конференции «Химия Фтора» (Москва, 2006 г), Regular German-Russian-Ukrainian Symposium on Fluorine Chemistry (Schmitten, 2008 г), «Соединения фтора. Химия, технология, применение». Сборник научных трудов ФГУП РНЦ «Прикладная химия» (юбилейный выпуск, Санкт-Петербург), XLIX Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2011 г), «Current Topics in Organic Chemistry» (Новосибирск, 2011 г), 9-й Всероссийской конференции «Химия фтора» (Москва, 2012), и 10-й

Всероссийской конференции «Химия фтора» (Томск, 2015), IV Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2015),

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных данных, участии в постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных данных, написании статей и других материалов.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 7 статей и тезисы 12 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, двух глав, посвящённых обсуждению полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 143 наименований. Работа содержит 141 схему и 7 таблиц.

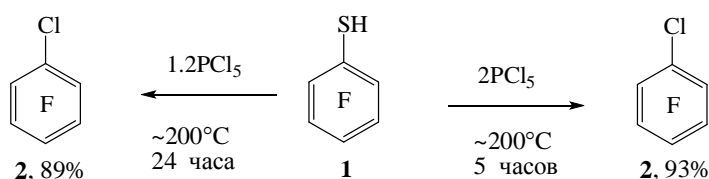
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Получение хлор- и бромполифтораренов из полифторарентиолов при нагревании их с источниками хлора или брома в ампулах.

Показано, что при нагревании полифтор- и полифторхлорарентиолов с  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  при  $200\text{--}220^\circ\text{C}$  и с  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$  и  $\text{Br}_2$  при  $150\text{--}240^\circ\text{C}$  в ампулах происходит селективная замена тиольной группы на атомы хлора и брома и получаются соответствующие хлор- и бромпроизводные.

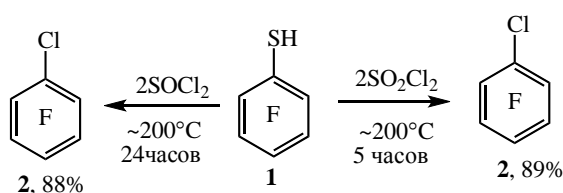
Так, при нагревании пентафторбензолтиола **1** с  $\sim 1$  молем  $\text{PCl}_5$  в ампуле при  $\sim 200^\circ\text{C}$  в течение 24 часов получен пентафторхлорбензол **2**. Проведение реакции с  $\sim 2$  молями  $\text{PCl}_5$  позволило снизить время процесса до 5 часов (схема 1).

Схема 1



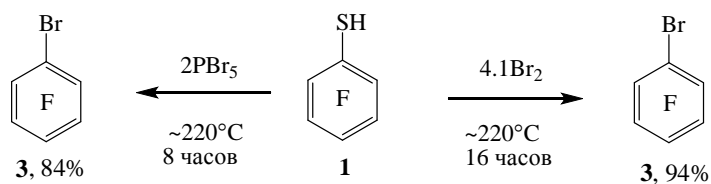
Кроме использования  $\text{PCl}_5$ , осуществлено хлорирование тиола **1** под действием  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (схема 2). Арен **2** получен с высокими выходами. Реакция тиола **1** с  $\text{SOCl}_2$  требует большего времени, чем в случае использования  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  при одинаковой температуре процессов.

Схема 2



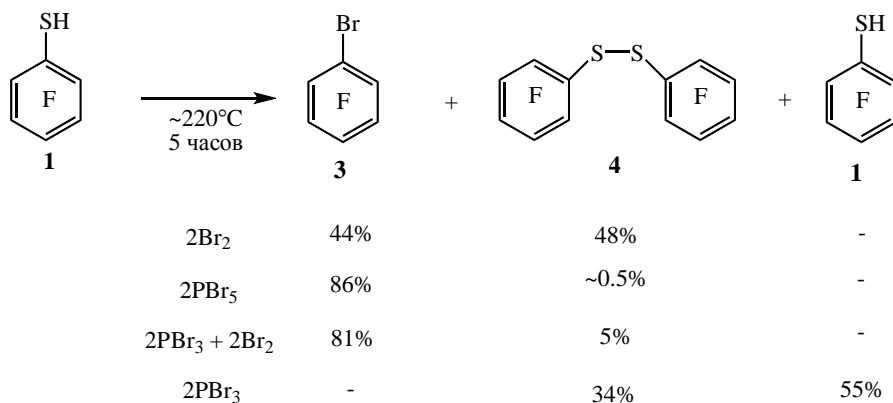
При нагревании тиола **1** с ~2 молями  $\text{PBr}_5$  при  $\sim 220^\circ\text{C}$  в течение 8 часов с хорошим выходом получен арен **3**. В тоже время для реакции тиола **1** с ~4 молями  $\text{Br}_2$  при той же температуре необходимо 16 часов (схема 3).

Схема 3



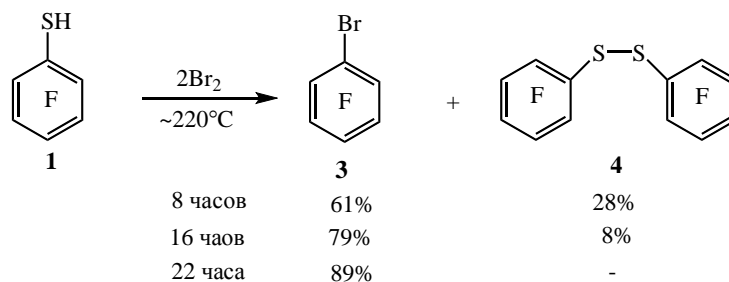
Уменьшение количества  $\text{Br}_2$  до 2 молей и времени реакции до 5 часов привело к образованию бромпентафторбензол **3** и декафтордифенилдисульфида **4** с выходами 44% и 48% соответственно (данные ГЖХ, схема 4). В аналогичных условиях при взаимодействии тиола **1** с  $\text{PBr}_5$  (мольное соотношение  $\sim 1 : 2$ ) или  $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$  (мольное соотношение  $\sim 1 : 2 : 2$ ) образуется соединение **3**, содержащее небольшие количества дисульфида **4** (ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ГЖХ). В реакции тиола **1** с  $\text{PBr}_3$  (мольное соотношение  $\sim 1 : 2$ ) образуется лишь соединение **4**.

Схема 4



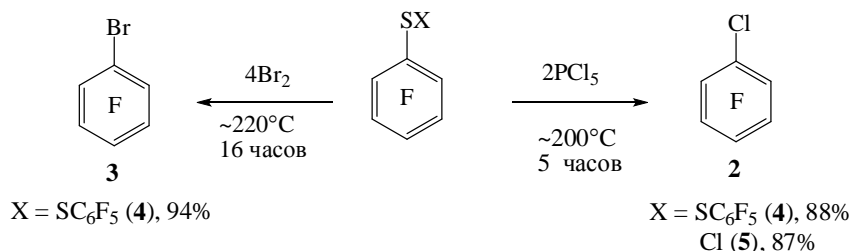
Увеличение времени реакции тиола **1** с ~2 молями  $\text{Br}_2$  до 8 и 16 часов показало, что реакция протекает не полностью и реакционные смеси содержали дисульфид **4** (схема 5). Увеличение времени реакции до 22 часов позволило получить арен **2** с высоким выходом.

Схема 5



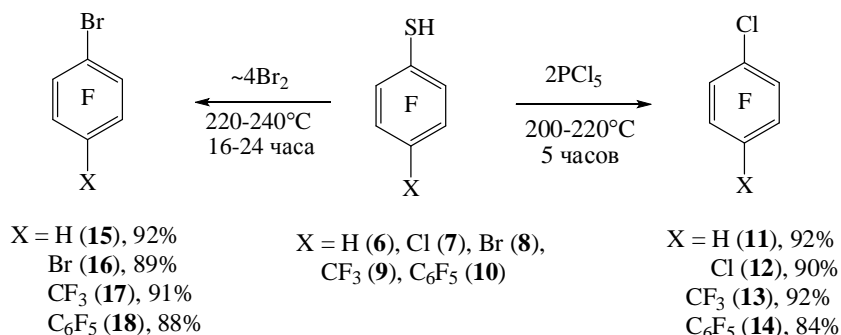
При хлорировании соединения **4** и пентафторсульфенилхлорида **5** с помощью  $\text{PCl}_5$ , а также при бромировании дисульфида **4** бромом получают соединения **2** и **3** (схема 6).

## Схема 6



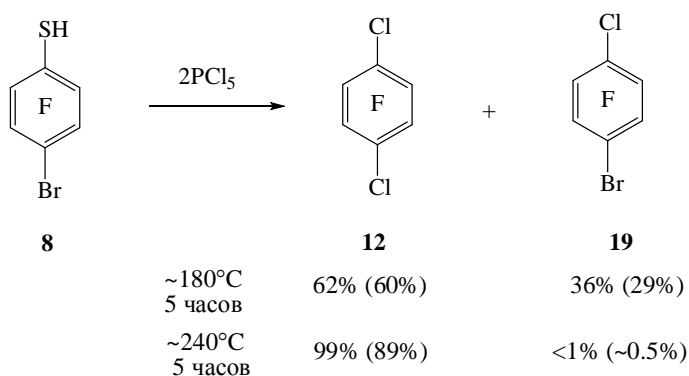
В случае *para*-замещенных тиола **1** получены соответствующие хлор- и бромпроизводные с высокими выходами (схема 7).

## Схема 7



В реакции 4-бромтетрафторбензолтиола **8** с ~2 молями PCl<sub>5</sub> при ~180°C наряду с заменой тиольной группы на атом хлора и образованием 1-бромтетрафтор-4-хлорбензола **19** происходит в значительной степени также и замена атома брома на хлор с образованием 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-дихлорбензола **12**. При увеличении температуры реакции до ~240°C получено практически индивидуальное соединение **12** (схема 8).

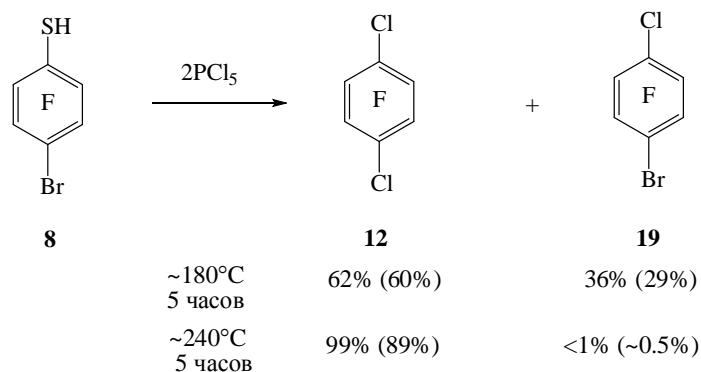
## Схема 8



Содержание продуктов  
в смеси по данным ГЖХ (выход)

При нагревании тетрафтор-4-хлорбензолтиола **7** с ~4 молями брома при ~200°C получен арен **19** наряду с небольшим количеством 1,4-дибромтетрафторбензола **16** (схема 9). Снижение температуры реакции до ~185°C позволило понизить содержание соединения **16** в реакционной смеси (схема 9).

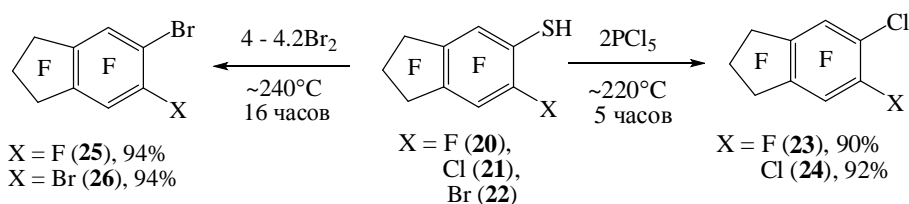
## Схема 9



Содержание продуктов  
в смеси по данным ГЖХ (выход)

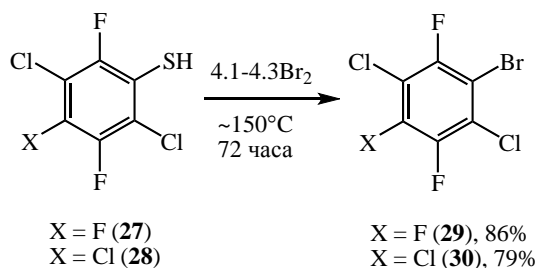
В реакцию хлорирования ( $\text{PCl}_5$ ) и бромирования бромом также вступают 5-нонафториндантиол (**20**) и его 6-хлор- и 6-бромпроизводные **21** и **22** (схема 10). При этом были получены 5-хлор- и 5-бромнонафторинданы **23** и **25** и 5,6-дихлор- и 5,6-дибромоктафторинданы **24** и **26**.

## Схема 10



Варьированием времени и температуры реакции удается синтезировать полифторарены, содержащие в *орто*-положении атомы хлора и брома. Так, при нагревании 2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензолтиола **27** и 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиола **28** с бромом были получены 1-бром-2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензол **29** и 1-бром-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензол **30** (схема 11). При этом в качестве побочных продуктов наблюдалось образование в небольших количествах дибромпроизводных согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ГХ-МС и ГЖХ.

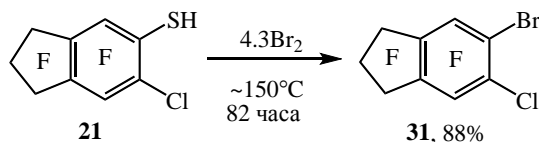
## Схема 11



Аналогично, при бромировании тиола **21** был получен 5-бромоктафтор-6-хлориндан **31** (схема 12), при этом образование соединения **26** согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ГХ-МС и ГЖХ практически не наблюдалось.

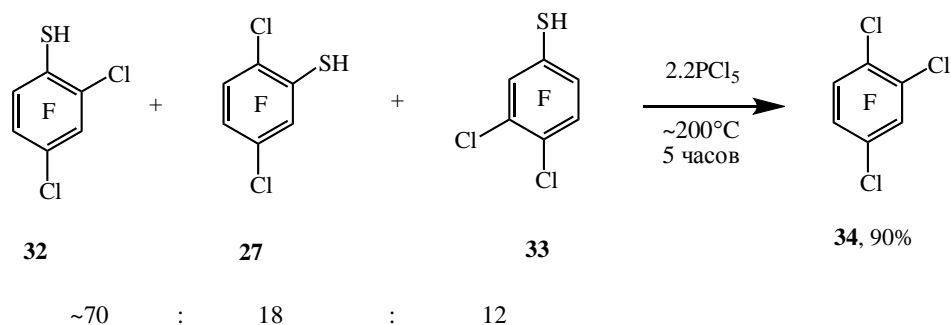


## Схема 12



Нагреванием смеси трифтордихлорбензолтиолов **27**, **32** и **33** с  $\text{PCl}_5$  в ампуле был синтезирован практически индивидуальный 1,2,4-трифтортрихлорбензол **34** (схема 13).

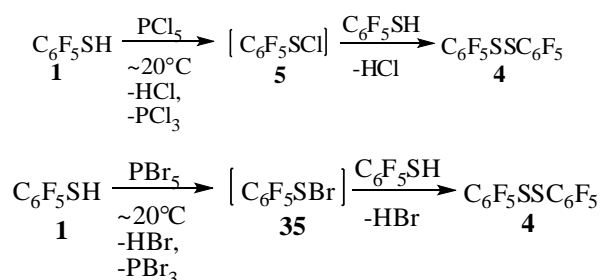
## Схема 13



Соотношение соединений по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$

В отличие от рассмотренных выше реакций при смешивании тиола **1** с  $\text{PCl}_5$  и  $\text{PBr}_5$  при комнатной температуре образуется дисульфид **4** (схема 14).

## Схема 14



Ранее в реакциях  $\text{Cl}_2$  с тиолом **1** и дисульфидом **4** в мягких условиях ( $-10$  и  $20^\circ\text{C}$  соответственно) с высокими выходами (90%) был получен сульфенилхлорид **5**<sup>1</sup>. В этой связи в реакции тиола **1** и дисульфида **4** с  $\text{PCl}_5$  при нагревании также можно было ожидать промежуточного образования сульфенилхлорида **5**. При этом  $\text{PCl}_5$  является источником  $\text{Cl}_2$ . Образование пентафторбензолсульфенилбромиды **35** было постулировано в реакции  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  с бромом в четыреххлористом углероде<sup>2</sup>.

При взаимодействии тиола **1** с  $\text{PBr}_5$  последний является источником  $\text{Br}_2$ . Поэтому

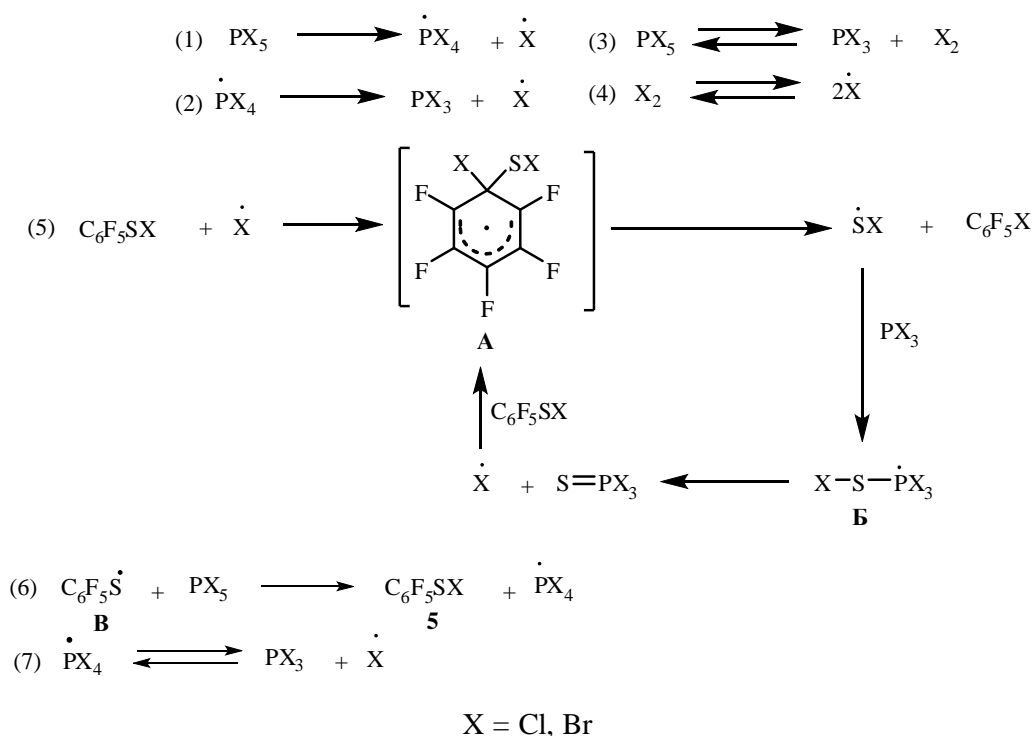
<sup>1</sup>Sartori P., Golloch A. Notiz zur Chemie des Pentafluorbenzolsulfenylchlorids // Chem. Ber. - 1970. - Jg. 103. - № 12. - S. 3936-3938.

<sup>2</sup> Neil R.J., Peach M.E., Spinney H.G., Pentafluorobenzenesulfenyl halides and pseudohalides. Inorg. Nucl. Chem. Lett. - 1970. - V. 6. - № 5. - P. 509-510.

образование арена **3** из тиола **1** и  $PBr_5$  могло бы также происходить с участием промежуточного сульфенилбромида **35**. В реакциях других полифторарентиолов с  $PCl_5$  и  $PBr_5$  образование галогенполифтораренов вероятно также происходит с промежуточным участием полифтораренсульфенилгалогенидов. Последние при взаимодействии с атомами галогенов через предполагаемые промежуточные радикальные  $\sigma$ -комплексы типа **A** дают галогенполифторарены (схема 15).

Приведённые на схеме 15 тиофосфорилгалогениды были зафиксированы нами с помощью спектров ЯМР  $^{31}P$  и хроматомасс-спектрометрии.

Схема 15



Энергия аксиальной связи P-Cl в тригональной бипирамиде  $PCl_5$  составляет 34 ккал/моль, тогда как энергии связи Cl-Cl - более высокая величина (57.2 ккал/моль). В этой связи могло бы происходить изменение реакционной способности соединения **1** по отношению к  $PCl_5$  и  $Cl_2$  в пользу процесса с  $PCl_5$ . Однако, нами этот вопрос экспериментально не исследовался.

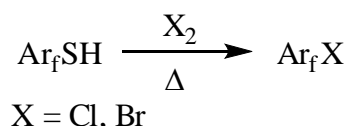
Согласно оценке, проведённой нами по аналогии с таковой для  $PCl_5$ , энергия аксиальной связи P-Br в тригональной бипирамиде  $PBr_5$  составляет 28 ккал/моль, тогда как энергия связи Br-Br является более высокой величиной (45.4 ккал/моль). Можно полагать, что  $PBr_5$  является более эффективным источником атомарного брома, чем  $Br_2$  что, по-видимому, объясняет меньшее время, необходимое для протекания реакции тиола **1** с  $PBr_5$ , чем с  $Br_2$ .

На схеме 15, кроме уравнений 1 и 2, приведено образование  $X_2$  из  $PX_5$  и диссоциация  $X_2$  на атомы хлора и брома (уравнения 3, 4) Такое направление распада  $PX_5$  видимо исключать совсем нецелесообразно.

### 2.1. Реакции сопирилиза полифторарентиолов в проточной системе с $Cl_2$ или $Br_2$ .

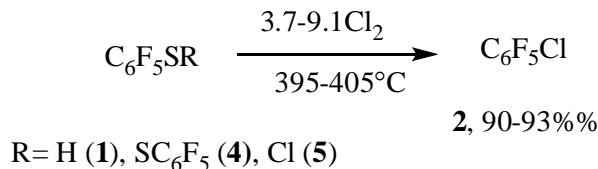
Нами показано, что при сопирилизе полифторарентиолов с хлором или бромом в проточной системе при 300-650°C происходит замена тиольной группы атомами хлора или брома с образованием соответствующих галогенсодержащих полифтораренов (схема 16). При этом процесс протекает с высокой селективностью и выход целевых продуктов в реакциях с хлором (400°C) или бромом (500°C) достигает 68-95%; получаемый в этих реакциях сырой продукт обладает чистотой до 99%. Высокая селективность процесса позволяет синтезировать изомерные соединения в индивидуальном виде.

Схема 16



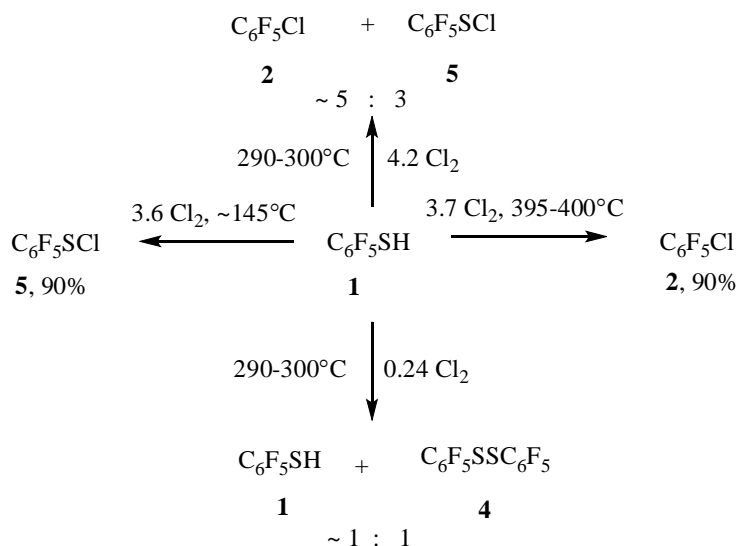
Так, при сопирилизе тиола **1**, дисульфида **4** и сульфенилхлорида **5** с  $Cl_2$  при ~400°C получается соединения **2** с высоким выходом (схема 17).

Схема 17



При снижении температуры реакции тиола **1** с  $Cl_2$  (мольное соотношение **1** :  $Cl_2$  ~ 1 : 3.6) до ~145°C (схема 18) получается с высоким выходом сульфенилхлорид **5** с небольшой примесью соединения **2**. В реакции тиола **1** с  $Cl_2$  при близком мольном соотношении (**1** :  $Cl_2$  ~ 1 : 4.2) при 290-300°C получается смесь, содержащая соединение **2** в качестве основного продукта, наряду с сульфенилхлоридом **5** (**2** : **5** ~ 5 : 3). В этих условиях, но при мольном соотношении тиола **1** и  $Cl_2$  ~ 2 : 1 сульфенилхлорид **5** является основным продуктом реакции (соотношение **2** : **4** : **5** ~ 1 : 4 : 17 по данным ЯМР  $^{19}F$ ). Из тиола **1** и  $Cl_2$  при 290-300°C с уменьшенным расходом хлора (мольное соотношение **1** :  $Cl_2$  ~ 4 : 1) получена реакционная смесь, содержащая непрореагировавший тиол **1** и дисульфид **4** в соотношении ~1 : 1, наряду со следовыми количествами соединения **2** (схема 18). Образование дисульфида в этой реакции происходит скорей всего при взаимодействии промежуточно образующегося сульфенилхлорида **5** с тиолом **1**.

## Схема 18

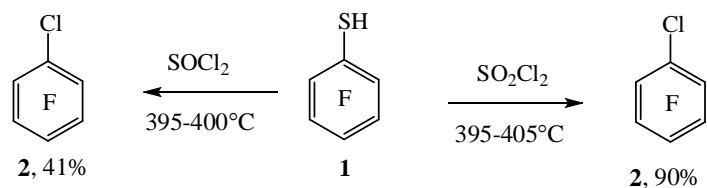


Соотношение продуктов реакций по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$

Сульфенилхлорид **5** при пиролизе ( $395^\circ\text{C}$ ) превращается в смесь, содержащую соединение **2** (66.7%) и дисульфид **4** (27.9%), а также в меньшей степени в декафтордифенилсульфид (2.0%) и декафтордифенилтрисульфид (0.3%), согласно данным ГХ-МС.

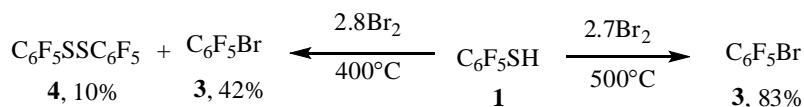
Кроме  $\text{Cl}_2$ , в реакциях в газовой фазе были использованы  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Реакция тиола **1** с  $\text{SOCl}_2$  дает арен **2** с низким выходом по сравнению с реакцией тиола **1** с  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (схема 19). В этой связи использование последних реагентов в реакциях замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора является предпочтительным по сравнению с  $\text{SOCl}_2$ . Однако, использование  $\text{Cl}_2$  по сравнению с  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в проточной системе в практическом отношении представляется более целесообразным.

## Схема 19



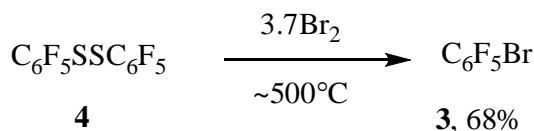
При сопирилизе тиола **1** с бромом максимальный выход соединения **3** достигается при более высокой температуре ( $500^\circ\text{C}$ ), чем для реакции хлорирования ( $400^\circ\text{C}$ ) (схема 20).

## Схема 20



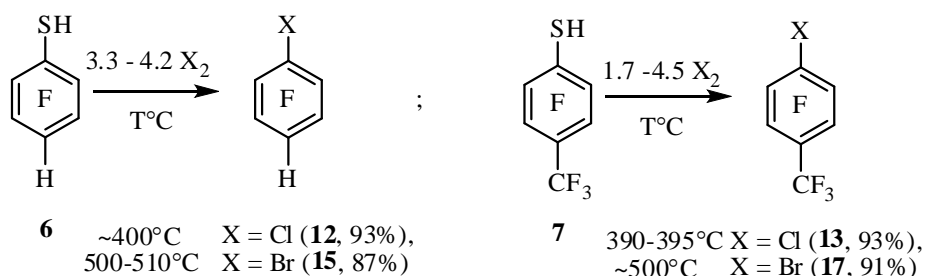
Из дисульфида **4** с  $\text{Br}_2$  при  $500^\circ\text{C}$  также получен арен **3** (схема 21).

## Схема 21



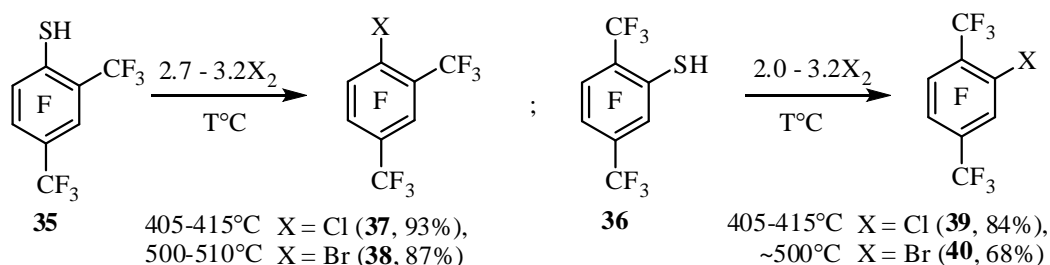
При сопирилизе производных тиола **1**, содержащих в *para*-положении атом водорода, трифторметильную группу (схема 22), с хлором и бромом тиольная группа гладко замещается на атомы хлора и брома.

## Схема 22



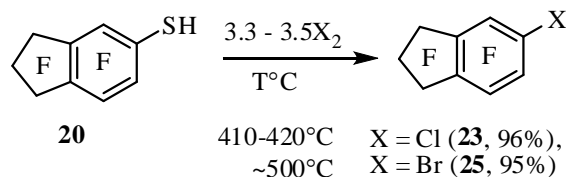
Из 2,4-бис(трифторметил)-3,5,6-трифторбензолтиола **35** и 2,5-бис(трифторметил)-3,4,6-трифторбензолтиола **36** с Cl<sub>2</sub> при 400°C или Br<sub>2</sub> при 500°C получены соответствующие хлор- и бромпроизводные **37**, **38**, **39** и **40**. Присутствие CF<sub>3</sub>-группы в *ortho*-положении к SH-группе не препятствует замещению последней на атом хлора или брома (схема 23).

## Схема 23



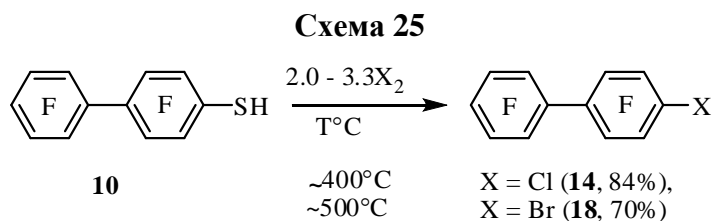
В качестве аналога перфтор-*ortho*-ксилола нами был использован перфториндан. Показано, что при сопирилизе тиола **20** с Cl<sub>2</sub> получается соединение **23**, а с Br<sub>2</sub> – соединение **25** с высокими выходами (схема 24).

## Схема 24

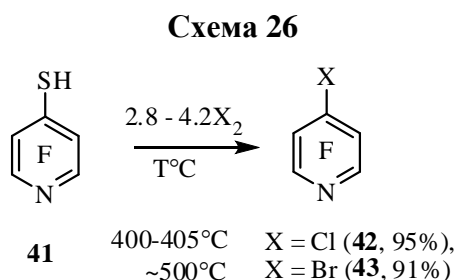


С целью распространения данного процесса на полифторированные производные дифенила были проведены реакции 4-нонафтордифенилтиола **10** с хлором и бромом. При

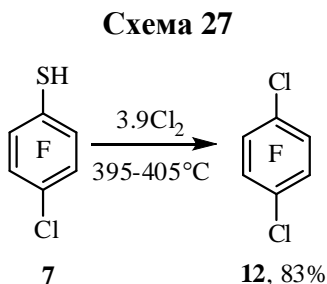
сопиролизе тиола **10** с Cl<sub>2</sub> при 400°C был получен нонафтор-4-хлордифенил **14**, а с Br<sub>2</sub> при 500°C - 4-бромнонафтордифенил **18** (схема 25).



Примером подобного превращения в гетероаренах являются реакции сопиролиза 4-тетрафторпиридинтиола **41** с Cl<sub>2</sub> или Br<sub>2</sub>, приводящие к получению соединений **42** и **43** (схема 26).

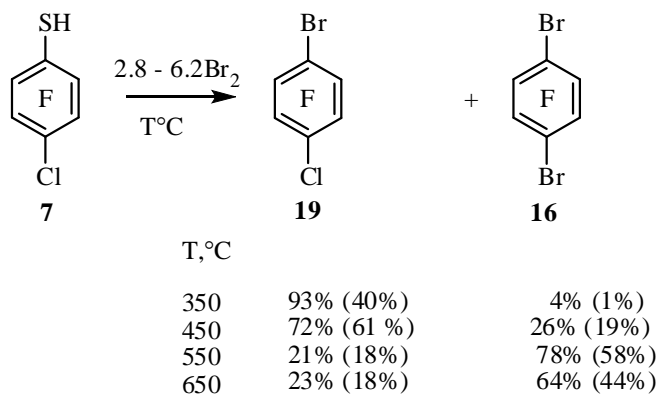


С помощью подобных реакций из галогенполифторарентиолов получены дигалогенполифторарены, содержащие атомы хлора и брома в *пара*- и *орто*-положениях ароматического кольца. Так, при хлорировании тиола **7** синтезирован арен **12** (схема 27).



С целью синтеза соединений, содержащих в своей структуре одновременно атомы хлора и брома, был исследован сопиролиз тиола **7** с бромом. Показано, что сопиролиз тиола **7** с Br<sub>2</sub> при 450°C приводит к образованию арена **19** с выходом 61% (схема 28). Однако процесс осложнен частичной заменой атома хлора на бром с образованием дибромпроизводного **16** (мольное отношение **19** : **16** – ~76 : 24). При снижении температуры реакции до 350°C содержание соединения **19** в смеси увеличивается (мольное отношение **19** : **16** – ~97 : 3), однако выход соединения **19** составил 40% из-за снижения конверсии исходного тиола **7**. В то же время при 550°C соединение **16** становится преобладающим продуктом (мольное отношение **19** : **16** – ~24 : 76). Повышение температуры пиролиза до 650°C приводит к сильному осмолению и снижению выхода реакционной смеси.

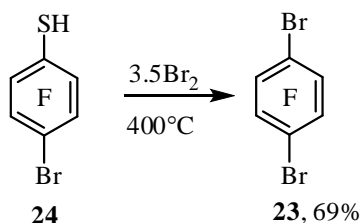
## Схема 28



Содержание продуктов  
в смеси по данным ГЖХ (выход)

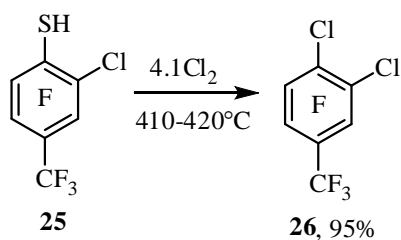
Аналогично при сопирилизе соединения **24** с Br<sub>2</sub> при 400°C было синтезировано дибромпроизводное **23** (схема 29).

## Схема 29



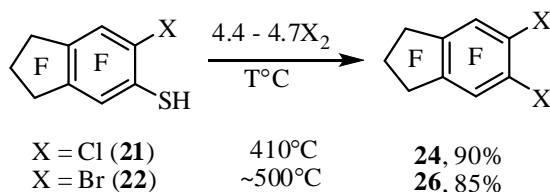
В реакции 4-трифторметил-2-хлор-3,5,6-трифторбензолтиола **25** с хлором с высоким выходом получен 1-трифторметил-2,3,6-трифтор-4,5-дихлорбензол **26** (схема 30).

## Схема 30



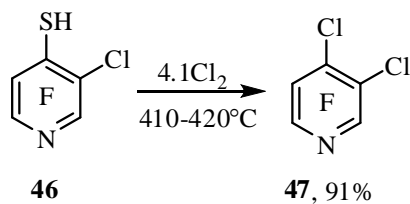
Высокие выходы полифторинданов **24** и **26** были достигнуты при хлорировании тиола **21** (410°C) и бромировании тиола **22** (~500°C) (схема 31).

## Схема 31



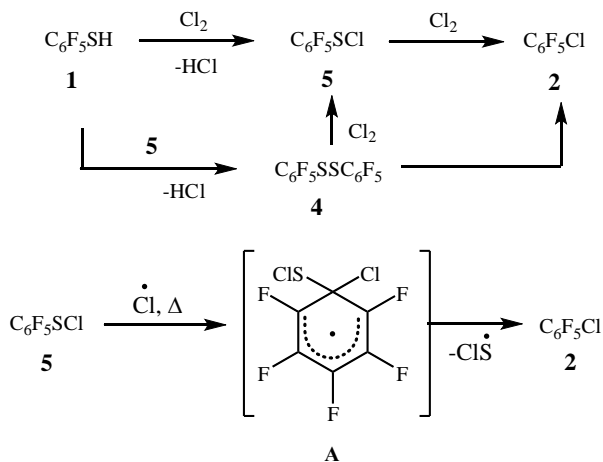
Подобный процесс хлорирования нами осуществлен в реакции 2,3,6-трифтор-5-хлорпиридин-4-тиола **46** с хлором. При этом с высоким выходом был получен 2,3,6-трифтор-4,5-дихлорпиридин **47** (схема 32).

## Схема 32



Далее рассмотрим возможную схему замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома на основании приведенных выше данных по сопирилизу тиола **1** с  $\text{Cl}_2$  в различных условиях. Образование полифторхлораренов на примере соединения **2**, включает первоначальное превращение тиола **1** под действием  $\text{Cl}_2$  в сульфенилхлорид **5** (схема 33). Последний затем с  $\text{Cl}_2$  дает соединение **2**. Сульфенилхлорид **5** в присутствии тиола **1** может образовывать дисульфид **4**, который под действием  $\text{Cl}_2$  также превращается в соединение **2**. При этом можно было бы ожидать, что дисульфид **4** с  $\text{Cl}_2$  вначале превращается в сульфенилхлорид **5**. Последний, таким образом, может оказаться промежуточным продуктом на пути к соединению **2** из тиола **1** и дисульфида **4** через предполагаемый промежуточный радикальный  $\sigma$ -комплекс типа **A**. При этом, однако, прямые замены групп  $\text{HS}$  и  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SS}$  атомами хлора в соединениях **1** и **4** не могут быть полностью исключены.

## Схема 33



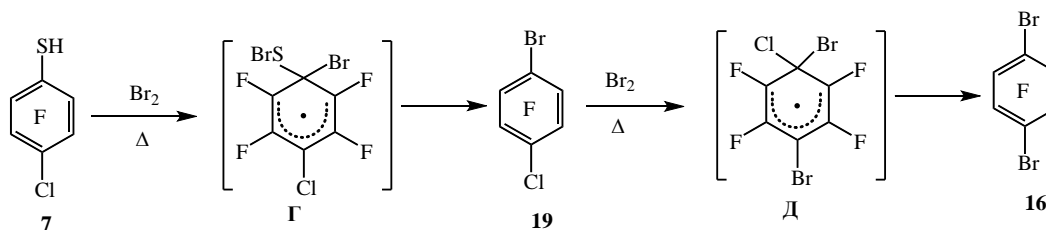
Подобный процесс может быть предложен и для замены тиольной группы в тиоле **1** на атом брома при сопирилизе тиола **1** с  $\text{Br}_2$ .

Аналогичные схемы замены серосодержащей функции атомами хлора и брома могут быть предложены для превращения других полифторарентиолов.

Замещение атома хлора бромом в реакции тиола **7** с  $\text{Br}_2$  видимо также происходит по гомолитическому механизму (схема 34). При этом замена тиольной группы на бром происходит легче, чем атома хлора на бром и может быть представлена с участием промежуточного тетрафтор-4-хлорфенилсульфенилбромида и радикального  $\sigma$ -комплекса **Г**.



## Схема 34



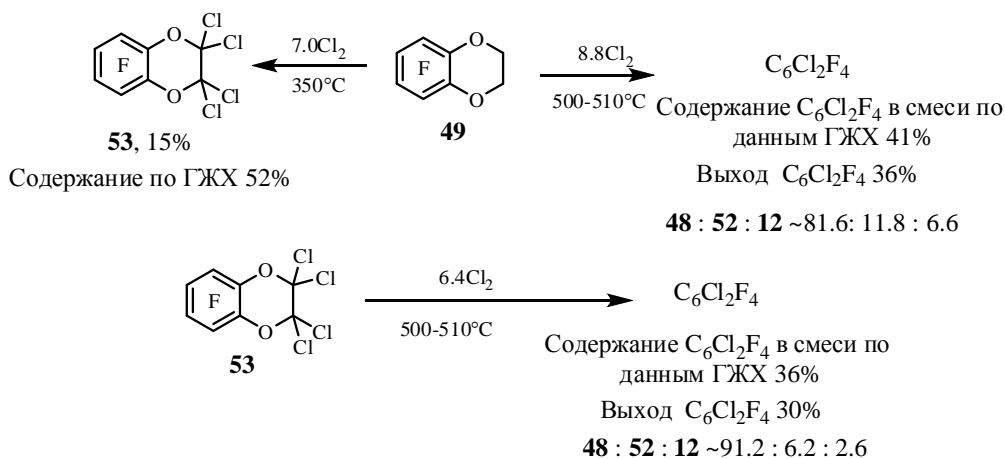
Для замены более прочной связи C-Cl (радикальный  $\sigma$ -комплекс Д) требуется более высокая температура (схема 35).

## 2.2. Синтез 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола 48.

Соединение 48 могло бы быть получено сопирилизом 2,3,4,5-тетрафтор-6-хлорбензолтиола с хлором; однако синтез данного тиола представляется затруднительным в настоящее время. Поэтому нами были изучены реакции сопирилиза 5,6,7,8-тетрафтор-1,4-бензодиоксана 49, а также смеси дихлорангидрида 3,4,5,6-тетрафторфталевой кислоты 50 и 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталида 51 с хлором в проточной системе.

Показано, что при проведении реакции соединения 49 с  $\text{Cl}_2$  при 500-510°C в качестве основного продукта образуется арен 48 с невысоким выходом (~30%) (схема 35). При этом реакционная смесь содержала заметные примеси (~18%) изомеров 12 и тетрафтор-1,3-дихлорбензола 52. При снижении температуры реакции до 350°C основным продуктом становится 5,6,7,8-тетрафтор-2,2,3,3-тетрахлор-1,4-бензодиоксан 53. Последний при сопирилизе с  $\text{Cl}_2$  при 500°C образует в основном соединение 48.

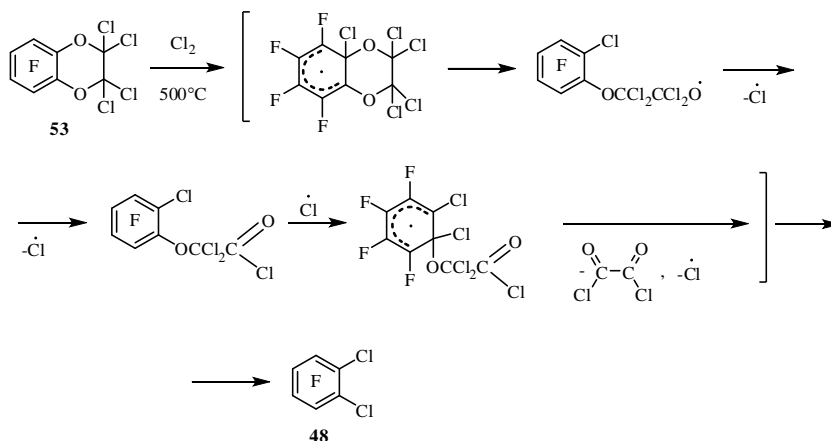
## Схема 35



Соотношения продуктов реакций приведены согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$

Реакция тетрахлорпроизводного 53 с хлором при 500°C с образованием арена 48, по-видимому, протекает по радикальному механизму (схема 36).

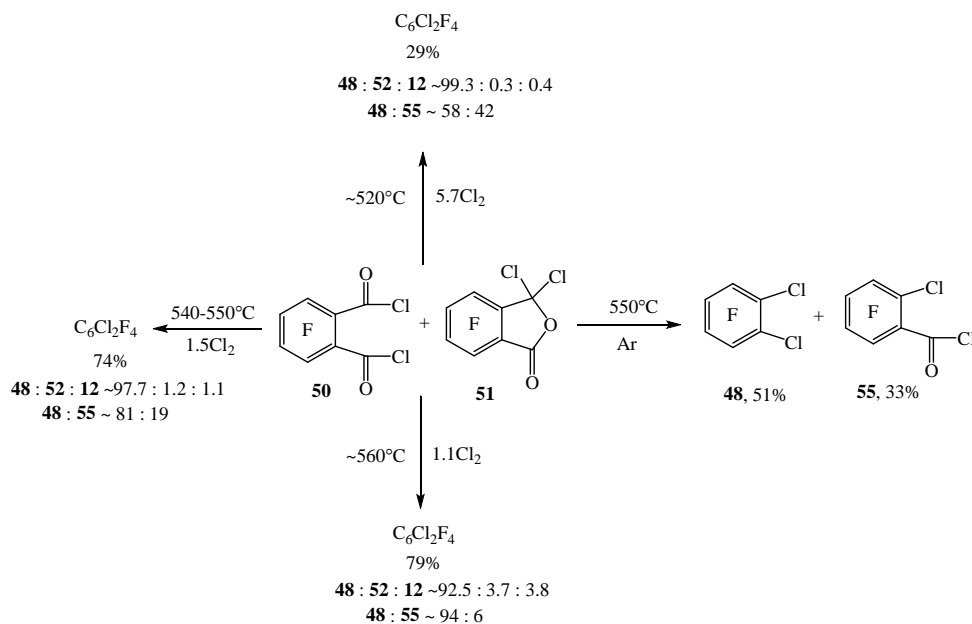
## Схема 36



Поскольку выход арена **48** из бензодиоксана **49** оказался невысоким (~30%), то нами был осуществлён сопирилиз смеси соединений **50** и **51** с хлором с целью увеличения выхода арена **48**.

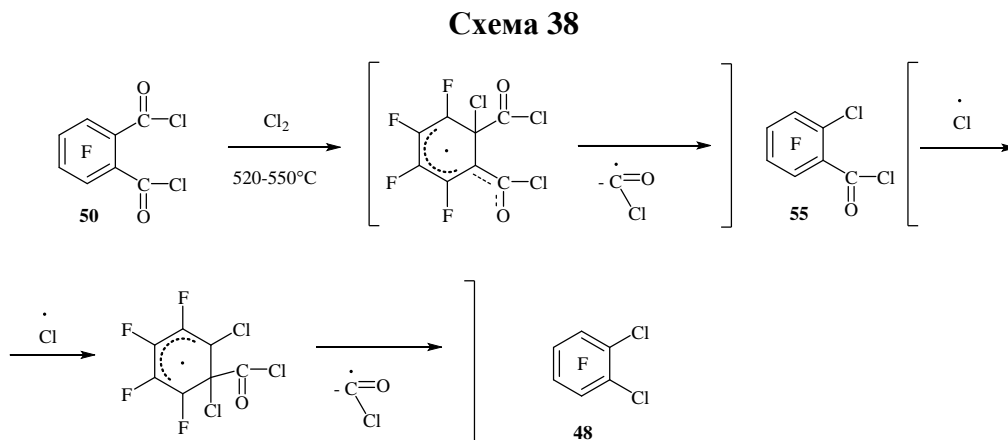
Нами показано, что в реакции соединений **50** и **51** с Cl<sub>2</sub> при 540-550°C [(**50**+**51**):Cl<sub>2</sub> ~ 1:1.5] в качестве основного продукта реакции было получено соединение **48** с выходом 72% (схема 37), содержащее меньшее количество примесей аренов **52** и **12**, по сравнению с реакцией хлорирования бензодиоксана **49**. С увеличением температуры реакции до 560°C увеличивается содержание примеси аренов **52** и **12**. При снижении температуры реакции до 520°C [(**50**+**51**):Cl<sub>2</sub> ~ 1:5.7] количество образующихся аренов **52** и **12** снижается (<1%) при этом уменьшается и выход соединения **48** (~30%) несмотря на увеличенное количество хлора. При пиролизе смеси соединений **50** и **51** при 550°C в токе аргона выход соединения **48** составил 51%, при этом образование изомеров по данным ЯМР <sup>19</sup>F практически не наблюдается.

## Схема 37



Соотношения приведены по данным ЯМР <sup>19</sup>F

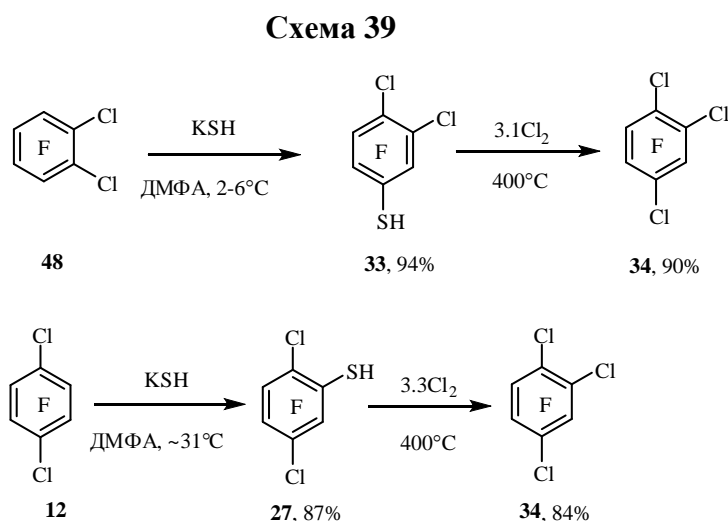
Образование соединения **48** в реакции смеси аренов **50** и **51** с  $\text{Cl}_2$ , по-видимому, включает процесс радикального характера. На схеме 38 представлен возможный вариант превращения соединения **50** в **48**.



Превращение фталида **51** в арен **48** может быть представлено аналогичным образом. При этом нельзя исключить его термическую изомеризацию в соединение **50** аналогично изомеризации, например, гексахлорфталида в дихлорангидрид тетрахлорфталево́й кислоты<sup>3</sup>.

### 2.3. Синтез 1,2,4-трифтортрихлорбензола **34**.

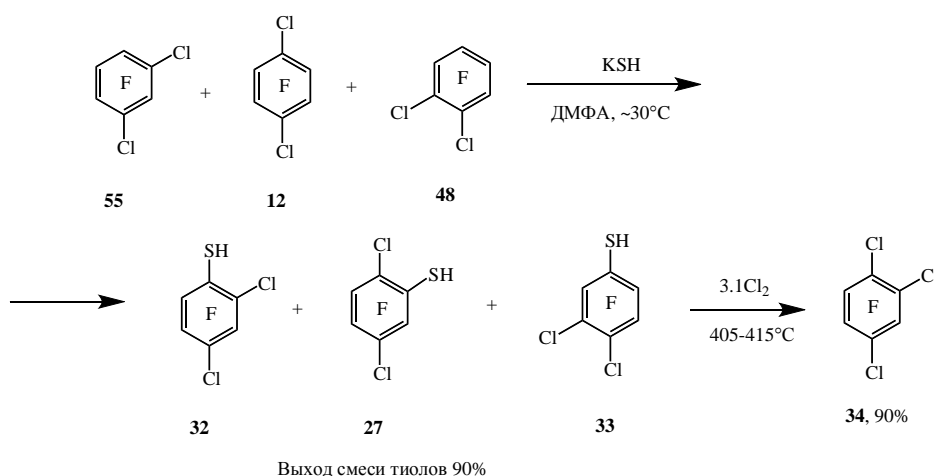
Соединение **48**, полученное при сопироле аренов **50** и **51** с  $\text{Cl}_2$  при 540-550 °С, было использовано для синтеза арена **34**. С этой целью в соединение **48** под действием  $\text{KSH}$  была введена тиольная группа в положение 4. Последующая замена тиольной группы в синтезированном тиоле **33** на хлор при  $\sim 400^\circ\text{C}$  в проточной системе позволила получить арен **34** с выходом 90%. Соединение **12** также было использовано для получения арена **34**. В реакции соединения **12** с  $\text{KSH}$  был получен тиол **27**, из которого при сопироллизе с  $\text{Cl}_2$  синтезирован арен **34** с выходом 84% (схема 39).



<sup>3</sup> Kirpal A., Kunze H. Über die Chloride der Tetrachlor-phthalsaure *Ber.* - 1929. - Jg. 62. - № 7. - S. 2102-2106.

Однако учитывая, что для синтеза арена **34** необходимы индивидуальные соединения **27** или **33**, нам казалось целесообразным разработать более удобный в практическом отношении метод получения арена **34**. С этой целью была использована техническая смесь изомерных тетрафтордихлорбензолов, образующаяся в реакции гексахлорбензола с KF. В нашей работе использовалась смесь, содержащая изомерные соединения **55**, **48** и **12** в соотношении ~67:20:13 (по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ ). При действии KSH на данную смесь тетрафтордихлорбензолов получают соединения **32**, **33** и **27** в соотношении ~69:19:12 согласно спектру ЯМР  $^{19}\text{F}$ . При хлорировании этой смеси тиолов при 405–415°C с высоким выходом (90%) получен арен **34** (схема 40). Этот метод синтеза арена **34** сделал это соединение доступным для исследования химии.

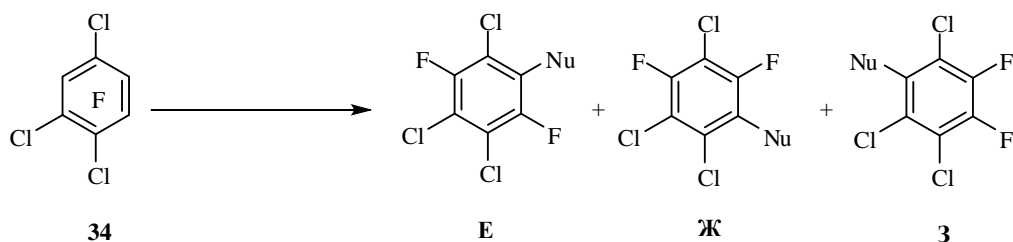
Схема 40



### 3. Реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола **34** с нуклеофильными реагентами.

Доступность соединения **34** позволила осуществить реакции этого арена с O-, S-, N- и C- нуклеофилами (схема 41). Показано, что при взаимодействии соединения **34** с *i*-PrONa, KSH, жидким аммиаком и этил цианоацетатом в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> выход смеси изомеров составляет 89-91%. При этом основным изомером является производное, содержащее заместитель в положении 5 соединения **34**. Наиболее селективно реакция нуклеофильного замещения протекает с KSH и этил цианоацетатом (образование изомеров с заместителями в положениях 6 и 3 соединения **34** наблюдалось в количестве менее 2.5% по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ ). В то же время попытка введения в арен **34** гидроксильной группы с целью получения 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорфенола **56** нагреванием арена **34** с водным раствором KOH при ~220°C в течение 5 суток привела к низкой конверсии исходного соединения (~25%). При этом наряду с соединением **56** образовывались его изомеры. Суммарный выход полифторхлорфенолов составил ~13%.

## Схема 41



|  |             |   |                            |   |        |
|--|-------------|---|----------------------------|---|--------|
| <b>КОН</b><br>$\text{H}_2\text{O}$ , $\sim 220^\circ\text{C}$<br>5 суток   | $\sim 81$   | : | 6                          | : | 13     |
|  |             |   | Выход смеси $\sim 13\%$    |   |        |
|  |             |   | 1 : (E+Ж+З) $\sim 87 : 13$ |   |        |
| <b><math>\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2</math></b><br>$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ,<br>$\sim 68^\circ\text{C}$ $\sim 2$ часа         | $\sim 90$   | : | 4                          | : | 6      |
|  |             |   | Выход смеси 91%            |   |        |
| <b>КСН</b><br>$\text{DMF}$ , $31-36^\circ\text{C}$<br>3 часа   | $\sim 99$   | : | $<0.5$                     | : | $<0.5$ |
|  |             |   | Выход смеси 91%            |   |        |
| <b><math>\text{NH}_3</math> (ж)</b><br>$\sim 50^\circ\text{C}$<br>4 суток  | $\sim 92$   | : | 1                          | : | 7      |
|  |             |   | Выход смеси 91%            |   |        |
| <b><math>\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOEt}</math></b><br>$\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{DMF}$ , $95-100^\circ\text{C}$ , 4 часа | $\sim 97.5$ | : | 1                          | : | 1.5    |
|  |             |   | Выход смеси 89%            |   |        |

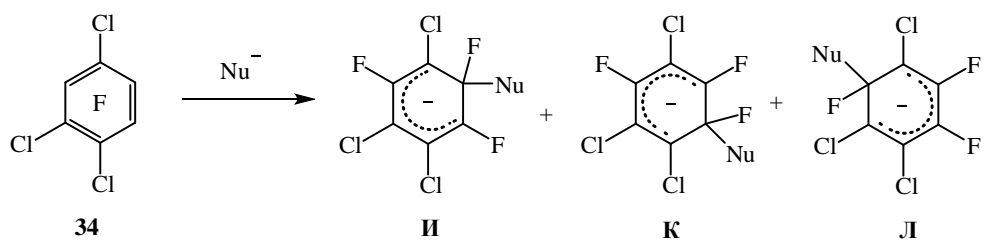
Соотношения изомеров по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$

Для объяснения наблюдаемой ориентации при взаимодействии соединения **34** с нуклеофильными агентами было рассмотрено активирующее влияние атомов хлора из различных положений бензольного кольца соединения **34**.

Известно, что активирующее влияние атомов хлора из различных положений бензольного кольца по отношению к фтору в полифторхлорбензолах ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_4\text{Cl}_2$ ) слабо зависит от природы нуклеофила и растворителя и выражается следующими значениями: *орто-мета-пара* 3.2 : 0.69 : 35 (реакции с метилатом натрия в метаноле) и *орто-мета-пара* 3 : 1 : 27 (реакции аммиака в водном диоксане)<sup>4</sup>. На основании этих данных активирующее влияние атомов хлора из различных положений бензольного кольца соединения **34** должно характеризоваться следующими цифрами: 38.89, 4.58 и 7.09, а также 31, 5 и 7. Эти данные соответствуют атаке нуклеофила в положения 5, 6 и 3 соответственно (схема 42).

<sup>4</sup> Chambers R.D., Close D., Williams D.L.H. Mechanisms for Reactions of Halogenated Compounds. Part 3. Variation in Activating Influence of Halogen Substituents in Nucleophilic Aromatic Substitution // J.C.S. Perkin Trans. II. - 1980. - № 5. - P. 778-780.

## Схема 42



В этой связи можно полагать, что стабильность  $\sigma$ -комплексов **И**, **К** и **Л** должна уменьшаться в ряду **И** > **Л** > **К**. Найденное соотношение продуктов реакций нуклеофильного замещения в соединении **34** согласуется с данным рядом стабильности  $\sigma$ -комплексов, которые вероятно отражают структуры переходных состояний в процессе двустадийного замещения с первой лимитирующей стадией присоединения нуклеофильного реагента к арену **34**.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод получения разнообразных хлор- и бромполифтораренов сопиролизом полифторарентиолов (ряды бензола, индана, дифенила, пиридина) с хлором ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) или бромом ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) в проточной системе. Процесс замещения тиольной группы на атомы хлора и брома протекает с высокой селективностью. Данный метод позволяет получать целевые соединения с хорошими выходами и при этом сырые продукты реакции обладают высокой чистотой. Высокая селективность процесса позволяет синтезировать изомерные хлор- или бромполифторароматические соединения в индивидуальном виде. Замена тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора также осуществляется с помощью  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , используемых в качестве источников хлора; процесс происходит в проточной системе при  $\sim 400^\circ\text{C}$ .
2. Осуществлена замена тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома с помощью источников хлора и брома при более низкой температуре ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ). В качестве источников хлора и брома использованы  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  и  $\text{PBr}_5$ . Процесс происходит в течение нескольких часов и реализуется в ампулах. Для реакции бромирования может быть использована смесь  $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$  и  $\text{Br}_2$ . Целевые соединения получены с хорошими выходами и обладают высокой чистотой. Найдено, что пентафторбензолтиол легче превращается в бромпентафторбензол в реакции с  $\text{PBr}_5$ , чем в реакции с  $\text{Br}_2$ .

3. Предложен новый способ получения труднодоступного 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола хлорированием смеси дихлорангидрида тетрафторфталевой кислоты и 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталида с помощью  $\text{Cl}_2$  в проточной системе при 540-550°C.
4. Разработан новый метод получения труднодоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола, основанный на использовании технической смеси изомерных тетрафтордихлорбензолов. Метод заключается во введении в тетрафтордихлорбензолы тиольной группы и её замещение на атом хлора. Процесс хлорирования осуществляется с помощью  $\text{Cl}_2$  в проточной системе при ~400°C или периодически с использованием  $\text{PCl}_5$  (~200°C). 1,2,4-Трифтортрихлорбензол получен с хорошим выходом и обладает высокой чистотой.
5. Впервые изучены реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с O-, S-, N- и C-нуклеофилами. Показано, что в реакциях нуклеофильного замещения в 1,2,4-трифтортрихлорбензоле преимущественно образуется изомер, содержащий заместитель в *орто*- и *пара*-положениях относительно атомов хлора.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Платонов В.Е., Максимов А.М., Дворникова К.В., Никульшин П.В. Фторорганические серосодержащие соединения. V. Сопиролиз полифторарентиолов, -гетарентиолов и их производных с хлором и бромом // Журнал органической химии. – 2005. –Т. 41. – № 11. – С. 1681–1687.
2. Platonov V.E., Nikulshin P.V., Maximov A.M. Substitution of thiol groups in polyfluoroarene thiols for chlorine and bromine atoms. Production of chloro- and bromopolyfluoroarenes // Fluorine Notes. – 2010. – Vol. 1. [http://notes.fluorine1.ru/contents/history/2010/1\\_2010/letters/index.html](http://notes.fluorine1.ru/contents/history/2010/1_2010/letters/index.html)
3. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез хлор- и о-дихлорполифтораренов пиролизом полифторарентиолов в присутствии хлора // Журнал прикладной химии – 2010. – Т. 83. – № 7. – С. 1148-1152.
4. P.V. Nikul'shin, A.M. Maksimov, V.E. Platonov, A.I. Lotkov, L.L. Meisner Preparation of 1,4-dibromotetrafluorobenzene from 4-bromtetrafluorobenzene thiol and bromine reactions of 1,4-dibromotetrafluorobenzene with KSH // Fluorine Notes. – 2011. – Vol. 2. [http://notes.fluorine1.ru/public/2011/2\\_2011/letters/letter2.html](http://notes.fluorine1.ru/public/2011/2_2011/letters/letter2.html)
5. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез 1,2-дихлортetraфтор- и 1,2,4-трифтортрихлорбензолов // Журнал органической химии – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 538–545.

6. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами // Журнал органической химии – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 33–39.
7. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Получение хлорполифтораренов из полифторарентиолов и  $PCl_5$  // Журнал органической химии – 2016. – Т. 52. – № 2. – С. 217–221.

**Результаты диссертации доложены на международной и отечественных конференциях:**

8. Никульшин П.В. Высокотемпературный синтез хлор- и бромполифтораренов действием на полифторарентиолы хлора или брома // XLIII Международная научная студенческая конференция: Сборник докладов. – Новосибирск, 2004 - С. 137.
9. Платонов В.Е., Краснов В.И., Максимов А.М., Виноградов А.С., Никульшин П.В. Разработка новых методов синтеза в химии полифторароматических соединений // Отраслевая научно-техническая конференция «Технология и автоматизация атомной энергетики»: Сборник тезисов. – Северск, 2004. – Т. 1. – С. 15–16.
10. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Синтезы 1,2,4-трихлортрифторбензола, 2,4,5-трихлор-3,6-дифторфенола и –тиофенола – базовых соединений для создания новых фторсодержащих пестицидов // II конференция «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности»: Сборник тезисов. – Пермь, 2004, С. 209-210.
11. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Хлор- и бромполифторарены. Разработка метода получения на основе полифторарентиолов // Конференция РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий»: Сборник тезисов. – Владимир, 2005, С. 56-57.
12. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Синтезы хлор и бромполифторарентиолов сопирилизом полифтораренмоно- и –дителиолов с хлором и бромом // 7-я Всероссийская конференция «Химия Фтора»: Тезисы тезисов. – Москва, 2006. – С. 54.
13. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Synthesis and Thermolytic Reactions of Polyfluoroarenethiols // 13 Deutscher Fluortag and 7th Regular German-Russian-Ukrainian Symposium on Fluorine Chemistry. Schmitten (Germany), 2008, Sept. 29 – Oct. 2.
14. В.Е.Платонов, П.В.Никульшин, А.М.Максимов Замена тиольной группы в полифторарентиолах атомами хлора и брома. Получение хлор- и бром полифтораренов. «Соединения фтора. Химия, технология, применение». Сборник научных трудов ФГУП РНЦ «Прикладная химия» (юбилейный выпуск). Санкт-Петербург: Теза, 2009. С. 166–172.



15. Никульшин П.В. Реакции 1,4-дибром- и 1,4-дихлортетрафторбензола с KSH и KOH в смеси этиленгликоля и ДМФА // XLIX Международная научная студенческая конференция: Сборник тезисов. – Новосибирск, 2011 – С. 59.
16. Никульшин П.В., Платонов В.Е., Максимов А.М. Synthesis of 1,2-Dichlorotetrafluorobenzene by Chlorination of 5,6,7,8-Tetrafluoro-1,4-benzodioxane and 3,4,5,6-Tetrafluorophthaloyl Dichloride // «Current Topics in Organic Chemistry» Сборник тезисов: Новосибирск, 2011 - С. 157.
17. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез хлор- и бромполифтораренов взаимодействием полифторарентиолов с  $PCl_5$  И  $Br_2$  // 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора»: Тезисы тезисов. – Москва, 2012. – Р-24.
18. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами // 10-я Всероссийская конференция «Химия фтора»: Тезисы тезисов. – Томск, – С. 103-105
19. П.В. Никульшин, А.С. Виноградов, Б.В. Кошечев, А.М. Максимов, В.Е. Платонов Синтез полифтордифенилтиолов и их реакции с хлором, хлоридом фосфора (V) и бромом // IV Всероссийская конференция по органической химии: Сборник тезисов. – Москва, 2015. – С. 169.

Формат бумаги 60x84 1/16. Объём 1 печ.л.

Тираж 100 экз.

---

Отпечатано на ротапринтере ФГБУН Новосибирского института органической  
химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН  
630090, Новосибирск, 90, пр. акад. Лаврентьева, 9