

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Соболев Василий Игоревич

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ КАЛИЯ, РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ
И БАРИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

канд. хим. наук, доцент

Оствальд Р. В.

Научный консультант

д-р хим. наук, профессор

Филимонов В.Д.

Томск – 2015

Оглавление

Введение.....	5
1. Литературный обзор	13
1.1. Фториды галогенов и их применение в органическом синтезе	13
1.1.1. Монофторид хлора.....	15
1.1.2. Трифторид хлора.....	21
1.1.3. Пентафторид хлора	25
1.1.4. Монофторид брома	26
1.1.5. Трифторид брома	27
1.1.6. Пентафторид брома	31
1.1.7. Монофторид йода	32
1.1.8. Трифторид йода.....	34
1.1.9. Пентафторид йода.....	35
1.1.10. Гептафторид йода	37
1.2. Комплексные соединения фторидов галогенов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов.....	38
1.2.1. Соединения трифторида брома и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов.....	39
1.3 Выводы к главе 1	42
2. Изучение взаимодействия фторидов магния, кальция, стронция и бария с жидким трифторидом брома	44
2.1. Квалификация исходных веществ и методы их очистки для синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов	44
2.1.1. Фториды магния, кальция и стронция	45
2.1.2. Фторид бария.....	46
2.1.3. Фторид брома(III).....	47

2.1.4. Бром.....	47
2.1.5. Фтор.....	48
2.2. Описание методики взаимодействия MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 с жидким трифторидом брома	49
2.2.1. Термодинамический расчет процессов взаимодействия фторидов магния, кальция стронция и бария с жидким трифторидом брома	50
2.2.2. Физико-механические свойства продуктов взаимодействия MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 с жидким трифторидом брома.....	53
2.2.3. Определение термической устойчивости продуктов взаимодействия MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 с жидким трифторидом брома.....	56
2.2.4. Рентгенофазовый анализ продукта взаимодействия BaF_2 и жидкого BrF_3	58
2.3. Выводы к главе 2.....	60
3. Исследование процесса синтеза бария фторбромата и изучение его физико-химических свойств	62
3.1. Термодинамический анализ процесса синтеза бария фторобромата из фторида бария и жидкого трифторида брома	62
3.2. Определение бария, брома и фтора методами химического и инструментального анализа в составе тетрафторобромата бария	67
3.3. Экспериментальное определение энтальпии образования и теплоемкости тетрафторобромата бария; уточнение термодинамических характеристик процесса синтеза	71
3.4. Определение истинной и насыпной плотности тетрафторобромата бария..	75
3.5. Изучение кинетических закономерностей взаимодействия BaF_2 и жидкого BrF_3	76
3.6. Кристаллографические исследования структуры тетрафторобромата бария	79

3.6.1. Определение кристаллической структуры тетрафторобромата бария....	80
3.6.2. Квантовохимический расчет структуры $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	86
3.7. Выводы к главе 3.....	91
4. Исследование химических свойств тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к некоторым классам органических соединений.....	94
4.1. Химические свойства и реакционная способность тетрафтороброматов калия, рубидия, цезия и бария в реакциях с ароматическими соединениями	95
4.2. Химические свойства и реакционная способность тетрафторобромата бария в реакциях с пиридином	102
4.3 Неселективные реакции тетрафтороброматов со стиролом и.....	107
4-нитробензолдиазоний тозилатом	107
4.4. Взаимодействие тетрафтороброматов с насыщенными углеводородами ..	111
4.5. Выводы к главе 4.....	129
4.6 Экспериментальная часть.....	132
5. Выводы	141
Список литературы	145

Введение

В технологии редких элементов важное место занимают фторидные процессы. Среди всего многообразия фторирующих реагентов особое место занимают фториды галогенов. Эти соединения, образованные атомами одной группы Периодической системы, сочетают в себе ряд уникальных свойств, присущих как фтору, так и галогенам в целом. Прежде всего – это способность реагировать с большинством неорганических соединений с образованием фторидов в высшей степени окисления, а также способность в реакциях с органическими соединениями внедрять как атомы фтора, так и атомы соответствующих галогенов в структуру молекулы в тех случаях, когда классические приемы неэффективны. Одной из ключевых особенностей этого типа соединений является то, что при нормальных условиях большинство из них находится в жидком состоянии. Это позволяет осуществлять процессы с их участием как в жидкой, так и в газовой фазах, в том числе с использованием различных инертных разбавителей или с комбинированием фторидов галогенов с третьими веществами при умеренных температурах и давлениях.

Одним из важных направлений применения фторидов галогенов является ядерная энергетика. В этой области фториды галогенов используются для удаления твердых урансодержащих отложений из оборудования разделения изотопов урана смесью BrF_3 и IF_7 без его остановки по способу, разработанному в НИЦ «Курчатовском институт» (НИЦ КИ). На текущий момент в ОАО «Сибирский химический комбинат» успешно проведена опытно-промышленная апробация этого метода совместно с НИЦ КИ и Томским политехническим университетом.

Другой областью применения фторидов галогенов является химия и технология благородных металлов. Эти соединения могут быть применены как в аналитических целях, так и для переработки различных материалов, содержащих благородные металлы. В аналитической химии благородных металлов при вскрытии различных геологических проб с трудноразлагаемой минеральной

матрицей важнейшей проблемой является получение достоверных аналитических данных. Эта задача в свою очередь осложняется малым содержанием металлов в материале, сопряженным с неравномерностью их распределения. Фториды галогенов позволяют обеспечить высокую скорость и полноту вскрытия материала с минимальным количеством стадий.

Еще одной перспективной областью применения фторидов галогенов является органический синтез. Фториды галогенов нашли применение в этой области как чрезвычайно эффективные галогенирующие и фторирующие соединения. С атомом фтора связаны уникальные свойства и возможности, среди которых наиболее интересной является возможность замены любого числа атомов водорода на атомы этого элемента с сохранением многих присущих органическому веществу черт – таких, как подвижность, летучесть, низкоплавкость и одновременным появлением принципиально новых свойств. Особенно ярко это проявляется при полной замене водорода на фтор с образованием так называемых перфторуглеродов. Другим интересным направлением является комбинированный ввод атомов галогенов в органические соединения. Так, фтор-хлор- и фтор-бром-содержащие органические соединения успешно зарекомендовали себя в промышленности и медицине. Из всего многообразия бромфторуглеродов можно выделить полифторкетоны и многие хладоны, которые занимают важное звено во многих процессах синтеза фторорганических соединений. Например, гексафторацетон применяют в синтезе гексафторизопропилового спирта, фторорганических мономеров, сополимеров гексафторацетона с олефинами и их оксидами, лекарственных средств, для модификации этилен-тетрафторэтиленового сополимера, при получении смазочных материалов, гидравлических жидкостей. Трифторбромметан (хладон 13B1), в синтезе которого применяется BrF_3 , используется в мобильных установках пожаротушения, в том числе в современных танках и атомных подводных лодках.

Частично фторированные кетоны и альдегиды характеризуются высоким содержанием енольных форм, склонных к образованию внутрикомплексных

соединений. Это свойство используется для разделения редких и рассеянных элементов: например, с помощью теноилтрифторацетона выделяют и очищают Be, Co, Hf, Zr, Ac, а также радиоактивные изотопы, образующиеся в реакциях ядерного деления урана в энергетических установках.

Вместе с тем, работа с фторидами галогенов относится к классу чрезвычайно опасных и предъявляет соответствующие требования к технике безопасности и квалификации персонала. Поэтому в настоящее время в качестве альтернативы фторидам галогенов рассматривается возможность использования ряда тетрафтороброматов щелочных металлов, в том числе рубидия и цезия, а также тетрафторобромата бария. Соединения имеют общие формулы $Me^I BrF_4$ и $Me^{II}(BrF_4)_2$, где Me – элементы I и II групп Периодической системы химических элементов. Тетрафтороброматы представляют собой комплексные соединения фторида соответствующего металла и трифторида брома. Эти вещества являются сравнительно инертными при нормальных условиях по сравнению с трифторидом брома. Свои окислительные свойства они проявляют только при нагревании, что обуславливает возможность их безопасного хранения и транспортировки, а также применение в установках химических лазеров.

Преыдушие исследования показали, что тетрафтороброматы щелочных металлов, в том числе тетрафтороброматы рубидия и цезия, весьма эффективны для вскрытия упорных геологических проб и индивидуальных благородных металлов с возможностью их дальнейшего перевода в раствор. Детально изучены их физико-химические свойства и структура, однако недостаточность сведений о физико-химических свойствах щелочно-земельных металлов, а так же практически полное отсутствие сведений о их реакциях взаимодействия с органическими соединениями значительно сдерживает их применение.

В связи с этим исследование свойств и закономерностей синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, а также исследование активности тетрафтороброматов в целом по отношению к органическим соединениям является актуальной задачей.

Настоящая работа выполнялась в сотрудничестве с лабораторией химии фтора Технического университета Мюнхена в рамках гранта ТПУ на научную мобильность «ПЛЮС (P.L.U.S.)» (протокол № 3 от 07.04.2014), гранта Технического университета Мюнхена для поддержки иностранных молодых учёных, а также государственного контракта (программа УМНИК) № 13-8/2012 и № 1192ГУ2/2013.

Целью работы является исследование физико-химических основ синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов и их свойств, а также изучение активности ряда тетрафтороброматов, в том числе образованных редкими элементами I и II групп Периодической системы (Rb, Cs, Sr) по отношению к органическим соединениям.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ литературных данных о реакционной способности фторидов галогенов и их производных, в том числе тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов, по отношению к органическим соединениям; проанализировать способы синтеза и перспективные области применения тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов.
2. Осуществить термодинамический анализ процессов синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, изучить их кинетические параметры, а также определить структуру, физико-химические и физико-механические свойства получаемых продуктов.
3. Найти контролируемые условия протекания взаимодействия стабильных при нормальных условиях тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с органическими соединениями и определить закономерность изменения активности в ряду рассматриваемых тетрафтороброматов по отношению к органическим соединениям.
4. Изучить взаимодействие наиболее реакционноспособного тетрафторобромата по отношению к представителям классов алканов, ароматических углеводородов и азотсодержащих гетероциклов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия фторидов щёлочноземельных металлов с жидким трифторидом брома; исследованы термическая устойчивость и гранулометрический состав получаемых продуктов. Определено наиболее стабильное соединение в ряду тетрафтороброматов от магния до бария – $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.
- Экспериментальными методами определены значения термодинамических функций ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, $C_{p,f,298}^{\circ}$) тетрафторобромата бария. Проведены термодинамические расчёты (ΔG° , $\ln K_p$) и определены кинетические параметры (E_a , k_p , области реагирования) процесса синтеза тетрафторобромата бария взаимодействием жидкого трифторида брома с фторидом бария.
- Исследована термическая устойчивость $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, определена температура его плавления, а также ряд физико-механических свойств: гранулометрический состав, насыпная и истинная плотности. Установлены основные параметры, характеризующие кристаллическую структуру тетрафторобромата бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$: тип кристаллической решётки, число формульных единиц, пространственная группа, параметры элементарных ячеек и координаты атомов в ячейках.
- Впервые найдены экспериментальные условия, позволяющие проводить контролируемые реакции тетрафтороброматов щелочных и щёлочноземельных металлов с некоторыми классами органических соединений. Показано, что тетрафтороброматы калия, рубидия, цезия и бария проявляют в исследованных реакциях, как правило, бромлирующую, но не фторирующую способность и установлен следующий ряд их реакционной способности в реакциях бромирования ароматических и предельных углеводородов: $\text{KBrF}_4 \leq \text{RbBrF}_4 < \text{CsBrF}_4 < \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.
- Сопоставление результатов реакций тетрафтороброматов с алкилароматическими углеводородами и алканами указывает на то, что механизм бромирования алканов в этих случаях не может быть свободно-радикальным. Установлено, что бромирование алканов тетрафторброматами

может проходить по механизму электрофильного замещения путем атаки BrF_2^+ или BrF_3 на C-H связи алканов через промежуточное образование двухэлектронных трехцентровых связей. Данная гипотеза получила определенное подтверждение результатами моделирования процесса квантово-химическими методами функционала плотности (DFT).

Теоретическая и практическая значимость. Результаты исследования процесса синтеза тетрафторобромата бария, его физико-химических свойств, а также изучение взаимодействия ряда тетрафтороброматов с органическими соединениями является теоретической основой для разработки технологии синтеза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и использования тетрафтороброматов как новых селективных бромлирующих реагентов предельных и ароматических углеводородов, в том числе в процессах функционализации парафинов, альтернативных существующим в нефтехимии процессам.

Данные о кристаллической структуре тетрафторобромата бария, исследованные в работе внесены в международную кристаллографическую базу данных ICSD под номерами CSD-428086 и CSD-428087.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования послужили такие теоретические научные методы исследования, как методы моделирования, методы синтеза и системного анализа.

В работе применялись следующие экспериментальные методы исследований: калориметрия, рентгенофлуоресцентный анализ, термогравиметрический и дифференциально-термический методы, пикнометрия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ поликристаллических образцов, нейтронная дифракция, ИК-спектрометрия и спектрометрия комбинационного рассеяния, а также методы ядерного магнитного резонанса, хроматографии и масс-спектрометрии.

Экспериментальные исследования выполнены на сертифицированном научном оборудовании с использованием аттестованных методик в сертифицированных лабораториях.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамические и кинетические закономерности синтеза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, а также его физико-химические и физико-механические свойства.
2. Тип кристаллической решетки, число формульных единиц, пространственная группа, параметры элементарной ячейки и координаты атомов в ячейке $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.
3. Неизвестные ранее реакции органических соединений с тетрафтороброматами редких элементов, а именно RbBrF_4 и CsBrF_4 , а также с тетрафтороброматами калия и бария.
4. Тетрафторброматы как новые селективные бромлирующие реагенты ароматических и предельных углеводородов.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации докладов и статей. Личный вклад автора диссертации в получении результатов приведенных исследований и разработок составляет не менее 80 %.

Степень достоверности результатов. Теория построена на известных и проверяемых закономерностях, согласуется с опубликованными экспериментальными данными, не противоречит современным научным представлениям о закономерностях физико-химических процессов. Все оценки и исследования проведены на современном сертифицированном аналитическом оборудовании с привлечением аттестованных методик.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: Junior Scientists Conference. – Vienna, Austria, 2010; V Международная научно – практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск, 2010; XX International Symposium on Fluorine Chemistry. – Kyoto, Japan, 2012; «ВНКСФ». – Архангельск, 2013; «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2013; «Теоретическая и экспериментальная химия глазами

молодежи» – Иркутск, 2013; XVII European Symposium on Fluorine Chemistry. – Paris, France, 2013; International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology. – Tomsk, 2014.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 14 статьях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ (в том числе в 2 журналах с импакт-фактором >1), и 45 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 180 источников. Материал изложен на 160 страницах, включая 37 рисунков и 29 таблиц.

1. Литературный обзор

1.1. Фториды галогенов и их применение в органическом синтезе

Фтор образует соединения устойчивого химического состава со всеми элементами Периодической системы. Интерес исследователей к атому фтора объясняется его чрезвычайно высокой окислительной активностью. Сильными, но значительно уступающими элементному фтору по химической активности веществами, являются некоторые высшие фториды, представляющие собой твердые вещества. Например, можно привести такие соединения, как трифториды кобальта и марганца, дифториды серебра, ртути, тетрафторид свинца, а также многие другие соединения [1].

В органической химии представителями наиболее интересного класса неорганических фторидов с точки зрения необычности соединений и сильной реакционной способности являются соединения фтора с другими галогенами. Методы синтеза этих соединений широко известны [1], многие из них при обычных условиях являются жидкостями, при этом все они выступают в качестве весьма мощных фторирующих, и, что немаловажно, галогенирующих реагентов по отношению к органическим веществам [1].

На сегодняшний день фториды галогенов получены и широко исследованы ввиду широкого применения в различных отраслях промышленности, в том числе и в атомной энергетике [2–6].

По реакционной способности фториды галогенов можно расположить следующим образом:



В таблице 1.1 приведены физико-химические свойства фторидов галогенов и для сравнения – свойства молекулярных галогенов [7,8]. Фториды галогенов являются полярными соединениями, их дипольные моменты имеют существенные значения. У монофторидов хлора и брома сравнительно высокие энергии диссоциации E_d (~60 ккал/моль), что объясняет склонность этих интергалогенных соединений к гетеролитическому разрыву связи Hal-F .

Таблица 1.1 – Некоторые физико-химические свойства галогенов и их фторидов

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Дипольный момент, Д	Межатомные расстояния, Å	Е _д , ккал/моль
F ₂	-219	-188	–	1,418	38
Cl ₂	-101	-35	–	1,988	58
ClF	-155	-100	0,89	1,63	61
ClF ₃	-76	+12	0,65	1,598; 1,698	25
ClF ₅	-93	-13	–	–	–
Br ₂	-7	+59	–	2,284	46
BrF	-33	+20	1,29	–	60
BrF ₃	+9	+126	1,19	1,72; 1,81	–
BrF ₅	-30	+41	1,51	1,68; 1,78	–
I ₂	+113	+184	–	2,667	36
IF	–	+1 (разл.)	–	–	58
IF ₃	–	-35 (разл.)	–	–	–
IF ₅	+9	+100	2,18	–	66
IF ₇	+4	+5	–	–	29

У полифторидов галогенов (ClF₃, IF₇) энергии диссоциации даже ниже, чем у молекулярного фтора, и, следовательно, можно ожидать их легкого распада на свободные радикалы по гомолитическому механизму. Обращает внимание на себя то, что точки кипения фторидов галогенов существенно выше, чем можно было ожидать по их молекулярной массе.

Низкая летучесть некоторых из фторидов галогенов, в частности, IF₅ и BrF₃ и их бинарной системы [3, 4], объясняется способностью этих соединений ассоциироваться с образованием фторных мостиков, а также низким значением упругости пара [1].

Отмеченным выше объясняется повышенный интерес к химии фторидов галогенов и их производных. Другим важным свойством фторидов галогенов является их амфотерность. Например, трифторид брома склонен к самоионизации [7]:



Фториды галогенов также реагируют с кислотами и основаниями Льюиса, образуя комплексные фторсодержащие соединения ионного типа [7].



Соединения такого типа интересны тем, что они могут быть использованы как галогенирующие агенты, гораздо более удобные и безопасные в обращении, чем сами фториды галогенов по нескольким причинам. Прежде всего, подобные соединения представляют собой в большинстве случаев твердые вещества, что существенно повышает безопасность обращения с ними. Другим важным аспектом применимости подобных соединений в экспериментальной химии, в том числе и в органическом синтезе, является относительно меньшая реакционная способность этих соединений.

В представляемом разделе настоящей работы фториды галогенов и их производные будут оценены с точки зрения их применения в органическом синтезе.

1.1.1. Монофторид хлора

Фтористый хлор при комнатной температуре представляет собой бесцветный газ с сильным своеобразным запахом, отличающимся от запаха фтора и хлора.

В сосудах из плавленого прозрачного кварца фтористый хлор имеет оранжевый оттенок, вследствие присутствия небольших количеств Cl_2O , образующегося при взаимодействии SiO_2 с фтористым хлором.

Получают монофторид хлора непосредственно из элементов, пропуская газообразный фтор и хлор в соотношении 1:1 через медные трубки при 220-230 °С. Другим достаточно распространенным способом получения

монофторида хлора является взаимодействие хлора с его трифторидом при аналогичных условиях и аппаратурном оформлении [1].

Физические и химические свойства фтористого хлора впервые были описаны Руффом и его сотрудниками в ряде работ [9, 10].

При охлаждении фтористый хлор конденсируется в желтоватую жидкость, в твердом состоянии он представляет собой белое вещество, плавящееся при $-155,6^{\circ}$ [11].

Температура кипения (760 мм рт. ст.), определенная экстраполяцией по кривой упругости пара, оказалась равной $-100,1^{\circ}\text{C}$ [11].

Фтористый хлор – весьма химически активное вещество. С неорганическими и органическими веществами он реагирует подобно фтору, а в большом числе случаев – даже активнее его. С водой трифторид хлора реагирует с образованием ClFO_2 , Cl_2 , O_2 , HF [12].

Еще задолго до открытия фтористого хлора было замечено, что добавление даже небольших количеств хлора к фтору повышает активность последнего в реакциях фторирования неорганических соединений [6]. Подобное явление наблюдали Руфф и Гейнцельман при фторировании урана или карбида урана [12]. Влияние хлора они объясняли каталитическим эффектом. Однако правильнее объяснять это влияние образованием фтористого хлора, фторирующая способность которого часто превышает активность элементного фтора.

На сегодняшний день с точки зрения реакционной способности по отношению к органическим соединениям фтористый хлор является одним из наиболее изученных фторидов галогенов наряду с трифторидом брома и полифторидами иода.

Впервые взаимодействие монофторида хлора и некоторых органических соединений было изучено Руффом и Ашером [13]. Они испытали действие фтористого хлора на фильтровальную бумагу, вату, пробку, пицеин, ацетиленовую сажу, бензол, скипидар, парафиновое масло и во всех случаях наблюдали явление горения. Особенно характерным для фтористого хлора является его действие на целлюлозу, с которой он реагирует на холоду, в то время

как фтор – только при нагревании. По Руффу [13] эту реакцию можно применить для отличия фтористого хлора от фтора. Тем не менее все же были найдены контролируемые реакции с применением монофторида хлора.

По данным Каца и Барра [14], газообразные непредельные углеводороды (этилен, пропилен, 2-бутилен, изобутилен и хлористый винил) образуют с фтористым хлором в условиях «газового титрования» нормальные продукты присоединения. Предельные углеводороды в этих условиях (комнатная температура, избыточное давление 50 мм рт. ст.) не реагируют.

С гидроксилсодержащими соединениями и их производными монофторид хлора образует гипохлориты по общей схеме [15-23]:



Как правило, подобные процессы протекают со значительным экзотермическим эффектом, а конечные продукты этих реакций – гипохлориты – чрезвычайно взрывоопасные соединения. Подобным образом были успешно синтезированы с высокими выходами нитрат хлора [15, 16], перфторалкилгипохлориты [17-19], CF_3COOCl [19, 20], ацилгипохлориты [22] и трифторметансульфонат хлора [19, 23]. Эти соединения могут быть использованы в последующих синтезах как электрофильные хлорирующие агенты.

С такими ароматическими соединениями, как бензол, хлорбензол и даже нитробензол, монофторид хлора образует *орто*- и *пара*-хлорпроизводные в отношении 2:1, а из нитробензола – *мета*-нитрохлорбензол [24, 25].

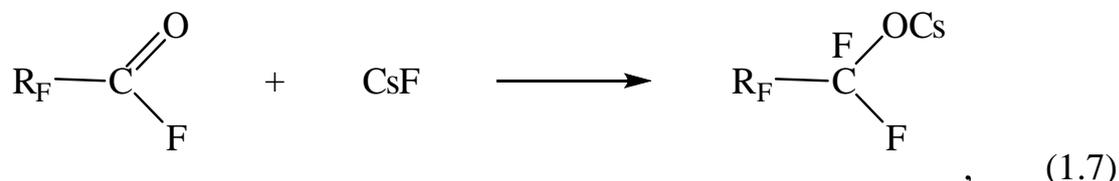
В случае наличия в соединении гетероатомных кратных связей, например $\text{C}\equiv\text{N}$ [26], $\text{N}\equiv\text{S}$ [27], $\text{S}\equiv\text{O}$ [28, 29], $\text{S}\equiv\text{N}$ [30], $\text{C}=\text{N}$ [31-34], $\text{C}=\text{O}$ [17, 35-37] монофторид хлора вступает в реакции присоединения по этим кратным связям. Такие процессы, как правило, требуют присутствия катализаторов. Например, серный ангидрид при взаимодействии с ClF образует фторсульфат хлора:



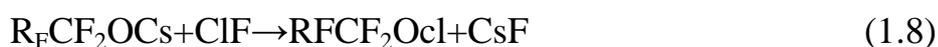
Карбонил-фторид реагирует с монофторидом хлора только в присутствии таких катализаторов, как различные кислоты или основания Льюиса. Продуктом реакции является трифторметил гипохлорит:



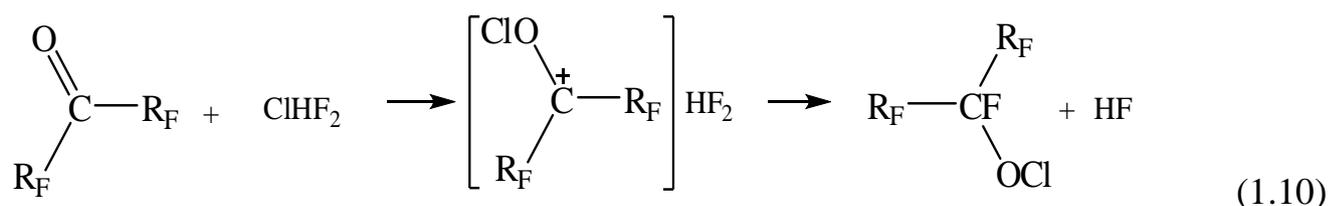
Фторангидриды перфторкарбоновых кислот в присутствии CsF реагируют с образованием соответствующих гипохлоритов. Предполагается, что в процессе взаимодействия на промежуточной стадии образуется перфторалкоголят цезия, который затем превращается в соответствующий гипохлорит:



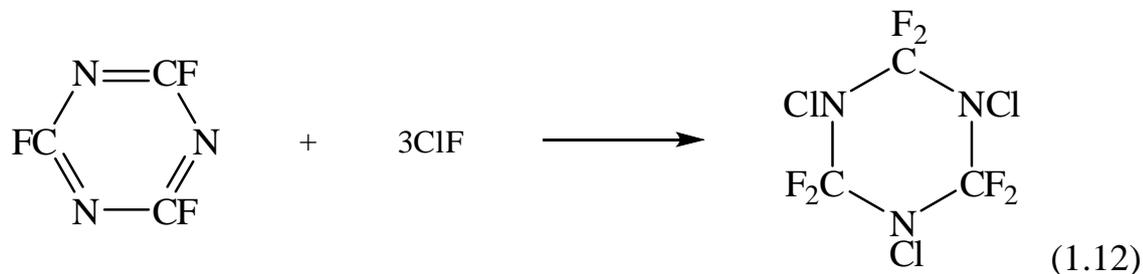
где $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{CClF}_2$.



В случае взаимодействия с рядом перфторкетонов и при наличии в системе фторида водорода монофторид хлора присоединяется по карбонильной группе:



При взаимодействии с цианурфторидом и различными нитрилами карбоновых кислот монофторид хлора присоединяется по $-\text{C}\equiv\text{N}-$ и $>\text{C}=\text{N}-$ связям с образованием соответствующих продуктов с высокими выходами (70-90%) [38, 39]:



В случае взаимодействия монофторида хлора с различными хлораминами происходит реакция присоединения монофторида хлора. Например, хлорциан присоединяет 2 молекулы монофторида хлора и в ходе реакции в дальнейшем дихлорируется с образованием N-хлоримина [40]:



Различные фторированные изоцианаты так же присоединяют монофторид хлора при комнатной температуре [32].

Также монофторид хлора реагирует с N-перфторацил- [41], N-галоген- и N-фторалкалиминами фторкетонов [26, 34, 42]. В случае разбавления монофторида хлора азотом и разбавления органического субстрата инертным к ClF растворителем (CCl₄) возможно осуществление реакции присоединения к бутадиену и стиролу [43, 44]. В случае стирола происходит присоединение по алифатической цепи.

Реакции присоединения монофторида хлора к галоген-замещенным олефинам и таким производным α, β-непредельных карбоновых кислот, как сложные эфиры и различные хлорангидриды, проходят в среде инертных к ClF растворителей (CCl₄, CCl₂FCF₂Cl, CHCl₃) при комнатной температуре и без предварительного разбавления ClF инертным газом. Хлорфтор-содержащие продукты получены с весьма высокими выходами в 50-90% [45, 46].

Монофторид хлора проявил себя так же как эффективный селективный фторирующий реагент по отношению к бромзамещенным алканам и сложным эфирам. Реакцию взаимодействия проводят путем пропускания газообразного монофторида хлора через соответствующий органический субстрат, разбавленный подходящим инертным растворителем (CCl₄, CFCl₂ и т.д.) при широком диапазоне температур от -50 до 50 °C. Взаимодействие проходит с весьма высокими выходами ~90% [47, 48] по реакции:



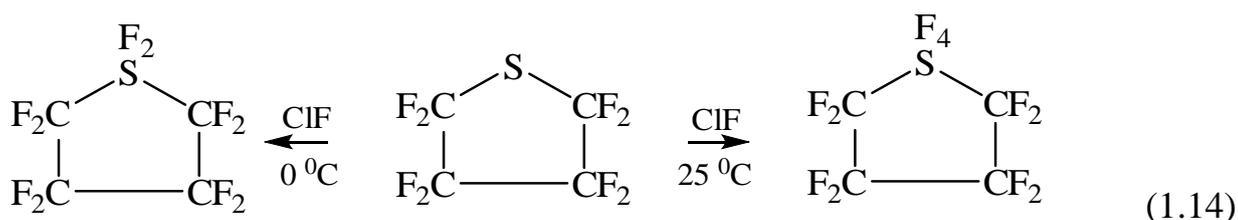
В рассматриваемом случае выделяющийся монохлорид брома выступает в качестве ингибитора, предотвращая возгорание органического субстрата при контакте с монофторидом хлора. Наиболее благоприятным температурным интервалом для подобного рода процессов является область от 20 до 40 °C. При таких температурах монофторид хлора деброммирует практически любые

бромпроизводные за исключением соединений типа $RCHBrCOOR'$ и R_FCF_2Br [48].

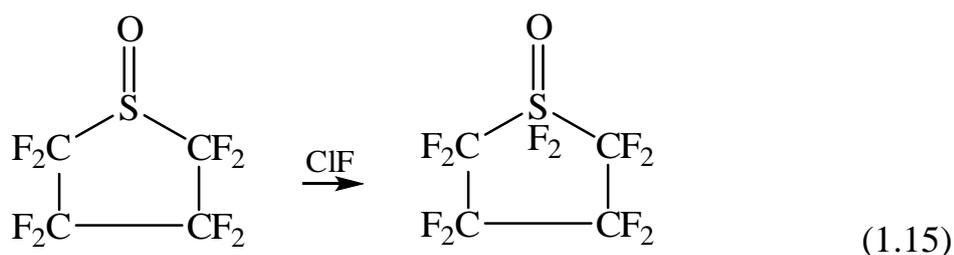
В случае относительно устойчивых субстратов по отношению к ClF при температурах ниже $10\text{ }^\circ\text{C}$ выделяющийся монохлорид брома взаимодействует с монофторидом хлора с образованием трифторида брома ($t_{пл}=9\text{ }^\circ\text{C}$), который в свою очередь вымерзает из реакционной массы. При дальнейшем нагревании реакционной смеси до комнатной температуры происходит его расплавление и BrF_3 начинает бурно реагировать с субстратом. Реакция приобретает необратимый и бурный характер даже с CCl_4 и протекает с образованием ряда фтор- и бром-содержащих продуктов.

Монофторид хлора выступает в качестве эффективного окислительного реагента для серосодержащих органических соединений. Сера в степени окисления +2 последовательно окисляется до степеней окисления +4 и +6. Эти реакции хорошо изучены на примерах перфторированных серосодержащих соединений [49, 50].

Например, перфторалкилсульфиды при температуре $-78\text{ }^\circ\text{C}$ спокойно реагируют с ClF , образуя соответствующие дифториды, а при более высокой температуре происходит дальнейшее окисление серы до степени окисления +6, сопровождающееся частичным разрывом связей $C-S$:



Перфторалкилсульфенилхлориды, дисульфиды и сульфоксиды так же легко окисляются и фторируются в мягких условиях.



Таким образом, монофторид хлора является селективным электрофильным галогенирующим реагентом. Большинство его реакций с органическими соединениями протекает по классическим полярным механизмам с промежуточным образованием карбокатионных интермедиатов. В отличие от других галогенов ClF не склонен к гомолитическим реакциям при обычных температурах и вследствие значительной полярности связи ($\mu=0,89$ Д) присоединяется по электрофильному механизму даже к полигалогеналкенам в среде неполярных растворителей, что приближает его по реакционной способности к такому сильному электрофилу, как фторосульфат хлора [51-55].

1.1.2. Трифторид хлора

Как и монофторид хлора, трехфтористый хлор при комнатной температуре представляет собой бесцветный газ, обладающий характерным резким запахом, напоминающим запах фтористого хлора. Температура плавления, согласно данным Николаева и Малюкова [56], равна $-83,0 \pm 0,5$ °С, температура кипения составляет 12 °С. Значение упругости пара трифторида хлора при комнатной температуре имеет значительную величину – 1289 мм рт.ст., что осложняет обращение с ним в жидком состоянии. Способы получения и аппаратура подробно описаны в [1]. Обычно ClF₃ синтезируют из монофторида хлора и фтора,



либо непосредственно из хлора и фтора при 250-280 °С [54].

После получения трифторид хлора конденсируют, очищают дистилляцией и хранят в толстостенных баллонах под давлением. В газообразном состоянии трехфтористый хлор почти бесцветен; он превращает фторид и хлорид серебра в дифторид, а дифторид кобальта – в трифторид. Эти соединения в свою очередь являются важнейшими реагентами в процессах получения различных фторорганических соединений.

В ряду галогенфторидов трифторид хлора является одним из наиболее реакционноспособных соединений. Он зажигает дерево, пластмассу, бетон, при контакте с обычными органическими растворителями даже $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает взрыв [57]. С подавляющим большинством спиртов, эфиров, кетонов трифторид хлора реагирует со взрывом, при этом установить состав продуктов подобных реакций на сегодняшний момент не представляется возможным. Во всех подобных случаях авторы исследований [58] ограничиваются указанием на деструктивное протекание процесса и невозможность его контроля. Очевидно, преобладают процессы разрушения углеводородной цепи органического соединения, частичное хлорирование, фторирование полученных остатков и образование элементарного углерода.

Но, тем не менее, все же можно выделить некоторые селективные реакции с участием ClF_3 и органических соединений.

В работе [59] авторами предложен метод осуществления реакций взаимодействия ClF_3 с органическими соединениями путем разбавления трифторида хлора инертным по отношению к нему четырёххлористым углеродом и/или азотом. Процесс проводили путем пропускания ClF_3 -содержащей смеси через раствор органического субстрата. Реакции осуществляли в температурном интервале от 22 до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При фторировании бензола в подобных условиях образуется хлорбензол и фторбензол в равном соотношении с суммарным выходом 80% . В случае присутствия трифторида кобальта в зоне реакции равновесие реакции смещается в сторону образования фторбензола. Каталитическое действие различных соединений на процесс взаимодействия трифторида хлора и бензола изучалось в работе [60].

В качестве катализаторов использовали HgCl_2 , CoCl_2 , CoF_2 , AgF , элементарные иод и хлор. Вне зависимости от присутствия катализаторов основными продуктами реакции являются хлорбензол и фторбензол. Наибольший выход фторбензола из всех упомянутых выше катализаторов дает CoF_2 .

Увеличение количеств растворителя или катализатора повышает выход различных побочных продуктов реакции, в том числе хлорфторциклогексана, хлорфторциклогексена, хлорфторциклогексадиена и хлорфтордифенила. Авторы объясняют механизм реакции без применения катализатора с учетом возможной диссоциации:



В присутствии дифторида кобальта имеет место следующий механизм:



Приведенные схемы допускают образование положительного иона фтора, который играет важную роль в реакциях замещения водорода на фтор в ароматических соединениях [60].

Авторы [60] предполагают, что образование хлорбензола происходит в результате частичного взаимодействия (в отличие от исследований [59]) трифторида хлора с четыреххлористым углеродом (используемым в качестве разбавителя), приводящего к образованию монофторида хлора; последний, в свою очередь, выступает в качестве электрофильного хлорирующего реагента по отношению к бензолу:



Так же известны процессы галогенирования углеводородов с помощью трифторида хлора в газовой фазе. Например, взаимодействие ClF_3 и метана в газовой фазе протекает с взрывом.

Авторы [61], измеряя минимальную температуру воспламенения рассматриваемой смеси, установили, что при давлении 80-100 мм рт. ст. наиболее склонной к воспламенению является смесь $\text{CH}_4:\text{ClF}_3=3:2$, даже в случаях использования инертного разбавителя. Температура воспламенения составила +346 °С.

Основными продуктами в случае присутствия инертного разбавителя являются HF и CH_3Cl , а при взаимодействии чистых веществ образуются главным

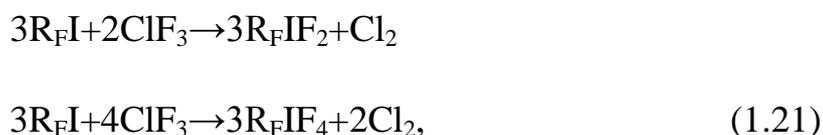
образом C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 и небольшие количества полностью галогенированных производных метана.

В случае взаимодействия гексахлорбензола и трифторида хлора главным образом были получены фтор-хлор-производные циклогексана с общими формулами $C_6F_nCl_{10-n}$ и $C_6F_{10}Cl_{12-n}$.

При действии трифторида хлора на гексабромбензол в среде брома при температурах от $-10\text{ }^\circ\text{C}$ до $60\text{ }^\circ\text{C}$ возможно получение различных изомеров октабромтетрафторциклогексанов с брутто-формулой $C_6F_8Br_4$ и высокими выходами [62].

При действии трифторида хлора на перфторалкилиодиды в среде перфторгексана или без растворителей при температурах от $-60\text{ }^\circ\text{C}$ до $-80\text{ }^\circ\text{C}$ могут быть получены дифториды и тетрафториды соответствующих перфторалкилиодидов с выходами в диапазоне 45-70%.

Детали исследования подробно описаны в работе [57]. Процесс взаимодействия описывается следующими реакциями:



где $R_F = C_2F_5, C_4F_9, C_6F_{13}, C_{10}F_{21}$

Очевидно, что трифторид хлора является более агрессивным реагентом по отношению как к неорганическим, так и к органическим соединениям, чем монофторид хлора.

Тем не менее, является принципиально возможным осуществление некоторых процессов галогенирования органических соединений с учетом оптимизации параметров процесса.

Наиболее эффективными методами снижения его реакционной способности является использование инертных разбавителей и введение в систему различных неорганических фторидов, которые оказывают ингибирующее действие на процесс.

1.1.3. Пентафторид хлора

Пентафторид хлора (низкокипящая жидкость, при нормальных условиях – газ) – весьма трудносинтезируемое соединение. Его можно получить из трифторида хлора и фтора при нагревании до 350 °С и под высоким давлением (порядка 250 атм.) [63], либо в кварцевой аппаратуре при УФ-облучении [64]. Впервые в чистом виде его получили в 1968 г.; его химические свойства до сих пор малоизучены, а окислительная способность ввиду скудности экспериментальных данных может быть представлена исходя из общих закономерностей ряда активности фторидов галогенов. Однако вполне очевидно, что пентафторид хлора – наиболее мощный окислитель и фторирующий агент, приближающийся по этим свойствам к элементному фтору. Реакции его синтеза представлены ниже:



Ввиду своей чрезвычайной реакционной способности и агрессивному воздействию на конструкционные материалы, пентафторид хлора на сегодняшний день не нашел применения в синтезе различных органических соединений. Ожидаемыми результатами при взаимодействии ClF_5 с основными классами органических соединений, в том числе и при разбавлении, оказались процессы разрушения углеводородной цепи субстрата, сопряженные с частичным фторированием и хлорированием полученных осколков.

Таким образом, среди всех фторидов хлора наиболее широко распространенным в химии органических соединений является ClF как наименее агрессивное и удобное в обращении соединение. Три- и пентафториды хлора ввиду своей значительно более высокой реакционной способности по отношению к различным органическим субстратам не нашли столь широкого применения. Но, тем не менее, при использовании различных инертных разбавителей и охлаждения реакционной системы возможно проведение некоторых процессов [59, 60] с достаточной селективностью.

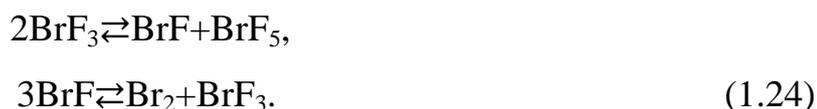
1.1.4. Монофторид брома

Монофторид брома – низкокипящая неустойчивая жидкость, может быть получен из брома и фтора при температуре +10 °С и очищен путем последовательной конденсации примесей [65, 66]. Температура плавления составляет –33 °С, кипения – +20 °С. Монофторид брома может быть получен из простых веществ по реакции:



Обычно BrF загрязнен бромом и полифторидами брома из-за склонности к диспропорционированию [67, 68], что накладывает существенные ограничения на точность определения его физических констант.

Реакции диспропорционирования протекают по схеме:



Поэтому, принимая во внимание тот факт, что монофторид брома находится в равновесии с другими фторидами брома, оценка его химической активности как индивидуального соединения весьма затруднена.

По химическим свойствам он напоминает три- и пентафторид брома [65], однако в некоторых случаях он проявляет несколько большую химическую активность.

Тем не менее, на сегодняшний день есть некоторые примеры оценки его реакционной способности по отношению к органическим соединениям. Так, авторы работы [69] изучали взаимодействие монофторида брома и некоторых фторолефинов. Монофторид брома получали из стехиометрической смеси трифторида брома и брома.

Исходные органические субстраты, продукты реакций и выходы приведены в таблице 1.2.

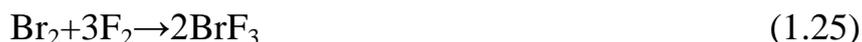
Таблица 1.2 – Продукты взаимодействия ряда олефинов и BrF

Субстрат	Галогенирующая смесь	Продукты реакции	Выход, %
CF ₂ =CF ₂	BrF ₃ +Br ₂ ⇌BrF	CF ₃ -CF ₂ Br	45
CF ₂ =CFCl		CF ₃ -CFClBr	32
		CF ₂ Br-CF ₂ Br	35
CF ₂ =CH ₂		CF ₃ -CH ₂ Br	46
CF ₂ -CF=CF ₃		(CF ₃) ₂ CFBr	47
CF ₂ =CF ₂	BrF ₃ +Br ₂ ⇌BrF в среде 1,1,2-Cl ₃ C ₂ F ₃ (Фреон-113)	CF ₃ -CFClBr	85
		CF ₂ Cl-CF ₂ Br	15

Таким образом, стехиометрическая смесь BrF₃ и Br₂ показала себя весьма эффективным источником монофторида брома, который в свою очередь выступает в качестве галогенирующего агента.

1.1.5. Трифторид брома

Трифторид брома – устойчивая при нормальных условиях жидкость, производится в промышленности. Основной лабораторный способ получения трифторида брома заключается в пропускании очищенного от HF фтора через жидкий бром в медной аппаратуре с последующей перегонкой полученного продукта в вакууме. Конструкция аппаратуры и методика синтеза подробно описаны в [7, 70]. Реакция получения трифторида брома приведена ниже.



Под данным [70] температура плавления трифторида брома составляет 8,8 °С, кипения 127 °С; значение упругости пара при комнатной температуре составляет всего 10 мм рт.ст., что обуславливает удобство его применения в

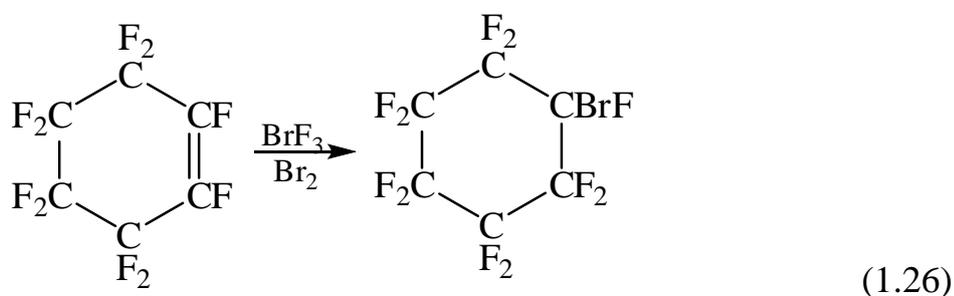
широком диапазоне температур, подходящих для оценки реакционной способности BrF_3 по отношению к органическим соединениям.

Из всех галогенфторидов трифторид брома занимает одну из самых значимых позиций в химии органических соединений. По мнению Шломо Розена [71], большинство реакций с трифторидом брома и органическими соединениями может быть проведено с использованием различных полифторированных фреонов, например, CHCl_3 ; CFCl_3 ; CF_4 ; $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ и различных перфтор-эфиров.

В настоящее время трифторид брома является одним из наиболее доступных фторидов галогенов, он является коммерчески доступным продуктом и может быть получен в лаборатории из соответствующих элементов по методикам, описанным в [1, 4, 7, 55].

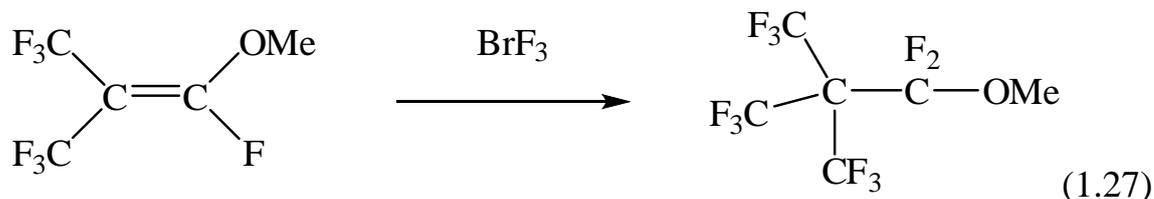
Первые попытки использовать трифторид брома в химии органических соединений относятся к началу 20 века [72]. Авторы изучали взаимодействие различных полигалогенированных органических субстратов с BrF_3 .

Результаты исследований с гексафторбензолом не были многообещающими – в процессе взаимодействия образовывалась смесь бромфторбензолов с примесью различных бромфторциклогексанов [73]. Тем не менее, со временем стали появляться все более и более селективные методы галогенирования органических соединений с участием трифторида брома. Авторы работы [74] проводили взаимодействия перфторциклогексена в системе BrF_3/Br_2 ; в результате был получен и выделен продукт бромфторирования перфторциклогексена по двойной связи – бромоундекафтороциклогексан:



Подобным образом проводилось взаимодействие трифторида брома с енольной формой метилового эфира перфторбутирил фторида с образованием

соответствующего бромфторпроизводного соединения. Схема реакции представлена ниже:



Другой интересной реакцией, открытой в то время, является процесс взаимодействия трифторида брома с нитрильными производными. Как правило, трифторид брома и ацетонитрил мгновенно реагируют при комнатной температуре с разложением друг друга, однако при охлаждении реакционной среды до $-196\text{ }^\circ\text{C}$ удалось провести процесс без разложения исходных субстратов с образованием 1,1,1-трифторэтана [75].

Изучено взаимодействие динитрила малоновой кислоты с BrF_3 , которое в подобных условиях приводило к образованию 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-бромпропана с его дибромом- вариацией [76].

Значительный вклад в этой области исследования химических свойств BrF_3 по отношению к органическим соединениям сделан Богуславской с коллегами [77–79]. Авторы путем взаимодействия BrF_3 и различных 1,4 – дигалобутанов в присутствии HF и SnCl_4 получили смеси 1-гало-4-фторбутана и 1-гало-3-фторбутана в различных массовых соотношениях от 97:3 до 34:66. Во всех случаях значения выходов колебались в пределах от 45% до 80%.

Похожие результаты были получены различных галогенированных производных пропана. Например, при взаимодействии 1,3-дихлоро-2-фторпропана с BrF_3 образуется 2,2-дифторхлорпропан и 1-хлоро-2,3-дифторпропан, который в свою очередь при избытке трифторида брома может образовать 1,2,3-трифторпропан. Вторичные атомы галогенов 2-хлоро-2-метилбутане также реагируют с BrF_3 с образованием 2,2-дифторо-3-метилбутана. Упомянутые процессы используются в синтезе 2-фторакриловой кислоты [78], эфиры которой являются важным сырьем для производства химически стойких полимеров.

Из зарубежных работ в этой области, прежде всего, стоит выделить труды Ш. Розена и его коллег [80-88]. Авторы рассматривают трифторид брома как электрофильный бромлирующий агент для высокодеактивированных ароматических систем на примере нитробензола, динитробензола и других подобных соединений. Так, с нитробензолом в среде инертного фреона-113 трифторид брома образует 3-бромнитробензол с выходом в 84%. То, что бром находится в мета-положении относительно нитрогруппы, указывает на электрофильный характер взаимодействия. Аналогичным образом протекает взаимодействие трифторида брома и с целым рядом подобных аренов [80-88].

Этими же авторами исследовано применение трифторида брома для внедрения атома фтора в серосодержащие органические соединения. С различными тиоэфирами трифторид брома реагирует с образованием соответствующих дифторэфиров [80].

При взаимодействии с различными диметилсульфид-производными трифторид брома аналогично выступает в качестве фторирующего агента. Процесс взаимодействия протекает с образованием соответствующих продуктов фторирования метильных групп [80].

Необходимо также отметить работы по изучению взаимодействия трифторида брома с пергалогенированными производными метана. Так, в случае взаимодействия BrF_3 с раствором CBr_4 в бrome авторами [89] были получены различные фреоны с общим строением CBr_xF_y . Содержание брома в молекуле напрямую зависит от соотношения количеств трифторида брома и элементного брома, используемого в качестве растворителя для органического субстрата. Очевидно, что использование брома в подобного рода синтеза приводит к образованию монофторида брома *in situ* по схеме, описанной выше. Так, в случае мольного соотношения $\text{BrF}_3:\text{Br}_2=1:1$ при взаимодействии с CBr_4 может быть получен CBrF_3 с выходом 93%; в свою очередь при взаимодействии трифторида брома с четырехбромистым углеродом без растворителя образуется CBrF_3 с выходом 94%. Трифторбромэтан является эффективным огнегасящим агентом и широко используется в соответствующих системах на флоте и различных

государственных объектах особой важности. При взаимодействии BrF_3 и Cl_4 и CCl_4 происходят аналогичные процессы [89].

Перспективной областью применения трифторида брома является синтез современных анестезирующих средств. В настоящее время наиболее востребованными и эффективными анестетиками является севофлюран, изофлюран и десфлюран. Главным достоинством этих соединения является чрезвычайно низкий уровень их метаболизма в организме человека. Так, Халперн впервые синтезировал севофлюран [90] с применением трифторида брома в качестве фтор-декарбоксилирующего реагента.

Также необходимо отметить процесс получения десфлюрана из изофлюрана с использованием трифторида брома. Процесс протекает в 1 стадию, выход десфлюрана составляет 94% [90]. Этот процесс интересен тем, что гораздо более эффективный и безопасный анестетик десфлюран может быть получен из запасов старого изофлюрана без использования каких-либо дополнительных дорогостоящих стадий органического синтеза.

Таким образом, в синтезе различных фтор и бром-производных органических соединений трифторид брома является одним из наиболее популярных фторгалогенидных соединений наряду с монофторидом хлора, но в то же время его применение, как и всех фторидом галогенов, весьма затруднено по причине трудностей обращения и чрезвычайной реакционной способности.

1.1.6. Пентафторид брома

Пентафторид брома при комнатной температуре представляет собой бесцветную жидкость. Температура его кипения составляет $40,2\text{ }^\circ\text{C}$ плавления $-61,3\text{ }^\circ\text{C}$. Получают пентафторид брома в лабораторных условиях путем фторирования трифторида брома в аппаратуре, аналогичной используемой в процессе синтеза BrF_3 , и последующей очисткой путем перегонки и конденсации при заданной температуре [55]:



Как и в случае с пентафторидом хлора, изучение как физических, так и химических свойств BrF_5 весьма затруднено ввиду его чрезвычайной химической и коррозионной активности. Работы по изучению его химических свойств по отношению к органическим соединениям носят качественный характер. С основными классами органических соединений он реагирует со взрывом даже при охлаждении органических субстратов до $-180\text{ }^\circ\text{C}$ [55, 78]. Во всех случаях получается смесь трудно идентифицируемых продуктов денатурации углеводородной цепи.

Пентафторид брома в отличие от моно- и трифторидов брома ввиду своей высокой химической активности не нашел широкого применения в химии органических соединений.

Таким образом, из всех фторидов брома моно – и трифториды брома представляют наибольший интерес ученых в рамках изучения реакционной способности фторидов брома по отношению к различным классам органических соединений [80-87]. Использование трифторида брома представляется более предпочтительным ввиду более удобного обращения с ним, обусловленным сравнительно более широким диапазоном температур его существования в жидком состоянии, а так же значительно более низкими давлениями паров.

1.1.7. Монофторид йода

Из всех фторидов йода монофторид является самым малодоступным галогенфторидом. Известно, что при $0\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе монофторид йода разлагается с образованием элементного йода и пентафторида йода. Температура его плавления составляет $-41\text{ }^\circ\text{C}$. Получить монофторид йода можно несколькими путями [55].

Взаимодействием элементного йода и фтора:



Взаимодействием трифторида йода с йодом:



Взаимодействием йода с фторидом серебра:



Несмотря на трудности обращения с этим реагентом известно несколько процессов с его применением в органической химии. Прежде всего стоит отметить его реакцию с пиридином, приводящую к образованию комплекса Py_2F [90], который в свою очередь служит одним из исходных соединений для синтеза различных противоопухолевых препаратов. В то же время это же соединение может быть получено путем воздействия элементарного йода на раствор пиридина в ацетонитриле в присутствии фторида серебра AgF [92]. В свою очередь реакция йода и фторида серебра в растворе ацетонитрила с циклогексаном [93] при -8°C приводит к образованию транс-1-фтор-2-йодциклогексана $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{IF}$ с выходом более 60%. Механизм двух последних процессов с пиридином, включающих в себя молекулярный йод и фторид серебра, объясняется образованием монофторида йода *in situ* взаимодействием I_2 с AgF по реакции (1.31).

Реакции с различными галогенированными олефинами, содержащими в себе функциональную группу $=\text{CF}_2$, проходят с образованием соответствующих продуктов присоединения IF согласно правилу Марковникова [94]. Наиболее изученной реакцией подобного рода на настоящий момент является реакция 1,1-дифтордибромэтана $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ с монофторидом йода [94]. Процесс проводили в присутствии металлического алюминия и йодида алюминия в качестве катализатора в атмосфере осушенного азота при давлении 3 атм и температуре 150°C . Взаимодействие приводило к образованию двух изомерных продуктов: $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{I}$ и $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{I}$. Как правило, эти изомеры образовывались в количественном соотношении 80:20.

При добавлении монофторида йода к тетрафторэтилену при $20-25^\circ\text{C}$ происходит главным образом образование CF_4 и углерода [94]. При реакции монофторида йода с перфторпропаном в подобных условиях образуется соответствующий продукт присоединения йода к перфторпропану – 2-йодгептафторпропан с выходом 77%. В целом авторами [95] было

подтверждено, что при добавлении монофторида йода или его стехиометрических эквивалентов полностью или частично фторированным олефинам образуются продукты нормального присоединения монофторида йода с высокими выходами.

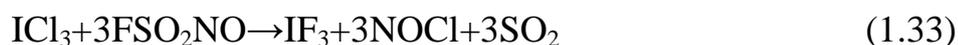
Таким образом, монофторид йода может рассматриваться как потенциальный реагент для получения йодированных фторолефинов, различных систем на основе пиридина и фторалканов с разветвленными боковыми цепями, которые в свою очередь широко используются для получения фторсодержащих соединений с высоким молекулярным весом.

1.1.8. Трифторид йода

Трифторид йода представляет собой твердое соединение желтого цвета, которое разлагается при $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Он может быть получен непосредственно как из простых веществ [55]:



так и из трихлорида йода при его взаимодействии с нитрозосульфурилхлоридом [96]:



По мнению авторов, в этом случае получаемый трифторид йода диспропорционирует на пентафторид йода и молекулярный йод:



Химические свойства этого соединения по отношению к органическим субстратам малоизучены ввиду нестабильности рассматриваемого соединения. Тем не менее, нужно отметить процесс его взаимодействия с пиридином, который по аналогии с монофторидом йода протекает с образованием $\text{I}(\text{Py})_2\text{F}_3$ [97] – соединения, во многом близкого по свойствам и применению к $\text{I}(\text{Py})_2\text{F}$.

1.1.9. Пентафторид йода

Пентафторид йода представляет собой при нормальных условиях бесцветную жидкость с температурой плавления 9,4 °С и кипения 98 °С [3, 55]. Наиболее надежным методом синтеза этого соединения является взаимодействие элементарных йода и фтора в стехиометрических количествах:



Аппаратура и методика процесса синтеза пентафторида йода подробно описаны в литературе [1, 3, 55].

Также пентафторид йода можно синтезировать из трифторида хлора и йода, взаимодействие которых протекает по уравнению [97]:



Пентафторид йода по значимости в химии органических соединений стоит в одном ряду с трифторидом брома.

Взаимодействие пентафторида йода и различных галогенированных производных метана изучалось рядом авторов [98-101]. Так, с четырехбромистым углеродом пентафторид йода начинает реагировать только при 90 °С с образованием ряда бромфторметанов состава CBrF_3 , CBr_2F_2 , CBr_3F и CF_4 . Основным продуктом рассматриваемой реакции является дибромдифторметан: он образуется с выходом в 83%.

При взаимодействии IF_5 с четыреххлористым углеродом уже при 30-35 °С происходит образование CCl_3F в качестве основного продукта и CCl_2F_2 в качестве примеси; в то же время происходит образование ICl , ICl_3 , I_2O_3 и различных фторосиликатов вследствие использования авторами стеклянной посуды. Получаемый трифторхлорметан можно подвергнуть дальнейшему фторированию с использованием пентафторида йода, но со значительным нагреванием до 225 °С и избыточном давлении; даже в этом случае выход реакции не превышает 30%.

Наиболее реакционноспособными органическими соединениями по отношению к пентафториду йода являются йодопроизводные углеводородов.

Например, тетраидэтан $\text{CHI}_2=\text{CHI}_2$ реагирует с IF_5 со взрывом и образованием $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{I}$ и $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$. Йодпентафторэтан образуется так же при реакции пентафторида йода с тетраидэтаном.

С йодоформом пентафторид йода начинает реагировать при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим саморазогревом до $90\text{ }^\circ\text{C}$. В результате взаимодействия образуются CHF_3 и Cl_2F_2 в количественно соотношении 15:1.

В случае взаимодействия пентафторида йода с четырехйодистым углеродом образуются различные продукты фторирования в зависимости от материала реакционного сосуда. В случае использования меди образуется главным образом гексафторэтан [101], а при использовании стеклянной посуды при проведении реакции образуется трифторйодметан с выходом более 80% [102]. Получаемый трифторйодметан при воздействии ультрафиолетового излучения образует полимер на 80% состоящий из 3,3,3-трифтор-1-йод-1пропан и имеющий примесь в 1-2% 5,5,5-трифтор-1-йод-1,3-пентадиен.

С раствором IF_5 в диметилформамиде при нагревании до $70\text{ }^\circ\text{C}$ спирты образуют различные эфиры [101]. Следует отметить, что вторичные спирты за исключением холестерина этерефицируются гораздо труднее, чем первичные.

С бензолом при комнатной температуре пентафторид йода образует смесь различных йодфторированных бензолов и фтористый водород. Основными продуктами являются йодбензол, ди- и трийодбензол. Фторбензол и йодфторбензол присутствуют в продуктах в примесных количествах. Образование преимущественно йодпроизводных бензола в этом случае может быть объяснено восстановлением IF_5 до $[\text{I}^+\text{F}^-]$; сильный нуклеофил I^+ в этом случае йодировал бензол прежде, чем он будет профторирован [99].

С сухим 1,4-диоксаном пентафторид йода при добавлении последнего в избытке образует соединение $\text{IF}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, представляющее собой бесцветные кристаллы. Температура его плавления составляет $112\text{ }^\circ\text{C}$; на воздухе оно подвергается гидролизу [103]. Авторами [104] было проведено детальное исследование системы IF_5 -1,4-диоксан с целью установления фазового состава получаемых продуктов. Следует отметить, что подобные соединения образуются

по донорно-акцепторному механизму; к таким соединениям относятся также и комплексы IF_5 с пиридином, хинолином, изопропиловым эфиром, пиперидином, окисью этилена и др. Растворы подобных соединений устойчивы в бензоле и могут быть использованы в качестве фторирующих и йодирующих агентов с умеренной реакционной способностью.

При взаимодействии с аминами пентафторид йода проявляет окислительные свойства. Авторы [105] изучали взаимодействие ряда первичных аминов с IF_5 в растворе дихлорметана.

Также исследовано применение пентафторида йода в качестве ингибитора процесса пиролиза политетрафторэтилена приводящего к образованию промежуточных полимерных соединений, находящихся применение в технике в качестве смазок и гидравлических жидкостей [106].

1.1.10. Гептафторид йода

Гептафторид йода – бесцветный газ; он может быть получен из элементов в платиновой аппаратуре в температурном интервале 280-300 °С [1, 55]. Вначале образуется пятифтористый йод, который в более жестких условиях поглощает фтор, превращаясь в IF_7 :



Подобно другим фторидам галогенов в высшей степени окисления гептафторид йода на сегодняшний день не нашел широкого применения в химии органических соединений. Как и пентафторид йода, IF_7 с пиридином образует твердое соединение оранжевого цвета, являющееся его комплексом $\text{Py} \cdot \text{IF}_7$. Исследование реакционной способности полученного комплекса, его физических свойств авторами не проводилось [55].

Так же необходимо отметить факт взаимодействия IF_7 с различными фторированными фреонами. Например, CCl_2F_2 является инертным по отношению ко всем галогенфторидам, но с гептафторидом йода при 370 °С он частично

превращается в CClF_3 с выходом не более 20%, что может быть объяснено каталитическим действием йода [107].

Таким образом, среди фторидов галогенов особое место занимает фторид брома(III) как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей химической активностью по сравнению с другими фторидами галогенов, например, с фторидами хлора, а также тем, что при нормальных условиях BrF_3 находится в виде жидкости с незначительным давлением пара [3]. Однако не во всех случаях возможно его применение ввиду высокой химической активности и взрывоопасности.

1.2. Комплексные соединения фторидов галогенов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов

Как было отмечено выше, фториды галогенов в общем и трифторид брома в частности склонны образовывать комплексные соединения – фторогалогенаты – с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов типа $\text{Me}_x(\text{BrF}_4)_y$.

Преимущества использования фторогалогенатов щелочных и щелочноземельных металлов как галогерирующих агентов следующие:

1. Высокая окислительная способность рассматриваемых соединений, превышающая таковую для всех известных твердых фторирующих агентов.
2. Возможность проведения процессов взаимодействия в широком температурном интервале без повышенного давления, при сравнительно простом аппаратном оформлении.
3. Удобство обращения с твердыми веществами.
4. Селективное галогенирование органических соединений в более мягких условиях по сравнению с фторидами галогенов.
5. Возможность сокращения стадий и отсутствие необходимости применения катализаторов в требующих этого процессах.

С точки зрения безопасности и удобства применения фторидов галогенов и их производных научный интерес представляет использование таких химических

эквивалентов трифторида брома, как соединения типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{BrF}_4$ и $\text{Me}^{\text{II}}(\text{BrF}_4)_2$, где Me – элементы I и II групп Периодической системы химических элементов.

1.2.1. Соединения трифторида брома и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов

Реакцию, приводящую к образованию фтороброматов щелочных металлов, впервые осуществил Муассан [107], которому удалось при фторировании KBr газообразным фтором наблюдать образование твердого соединения, отличного по составу от KBr . Скорее всего, в том случае был получен тетрафторобромат(III) калия KBrF_4 . Тем не менее, соединение не было выделено в индивидуальном состоянии. Следующие упоминания о фторогалогенатах щелочных и щелочноземельных металлов относятся к Шарпу и Эмелеусу, которые синтезировали ряд тетрафторброматов KBrF_4 , AgBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ из соответствующих хлоридов и жидкого BrF_3 [101]. В случае хлорида лития в результате обменной реакции образуется фторид лития, слабо растворимый в избытке BrF_3 . При растворении NaF в трифториде брома и дальнейшем удалении избытка растворителя в вакууме образуется соединение состава $\text{NaF} \cdot 0,97 \text{BrF}_3$; процесс требует значительного времени – порядка нескольких суток [101]. Очевидно, что в этом случае был получен тетрафторобромат(III) натрия с примесью NaF . В дальнейшем ряд синтезированных фторгалогенатов был расширен. Так, например, для щелочных металлов на сегодняшний день известны соединения с общей формулой $\text{Me}^{\text{I}}\text{BrF}_4$, где Me – Na; K; Rb; Cs. В настоящее время свойства и закономерности синтеза этих соединений активно изучаются и уточняются в Томском политехническом университете [109-112].

Если продукты взаимодействия трифторида брома с соединениями элементов I группы достаточно хорошо изучены [113, 114], то данные о свойствах продуктов взаимодействия BrF_3 с соединениями элементов II группы практически не освещены в литературе. Доказано существование в растворе трифторида брома соединения $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$ [115], но единственным представителем в подгруппе

бериллия, для которого соответствующее соединение было получено и выделено в индивидуальном состоянии, является комплексное соединение BaF_2 с трифторидом брома; продуктом его взаимодействия с BrF_3 является фторобромат с общей формулой $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ [114].

Впервые тетрафторобромат бария был синтезирован Шарпом и Эмелеусом с использованием хлорида бария и трифторида брома в стехиометрических количествах [101]. В дальнейшем методика, предложенная Шарпом и Эмелеусом, была усовершенствована [55]: вместо хлорида бария авторы предлагают использовать его фторид. В настоящее время наиболее удобным методом синтеза подобных соединений и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ в частности представляется пользование фторида бария и трифторида брома.

Известно, что $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ более реакционноспособен, чем KBrF_4 [101, 116], что объясняется его меньшей устойчивостью и, следовательно, выделением BrF_3 при более низких температурах, появление которого и является началом реакции тетрафтороброматов с различными соединениями.

Авторы [117] изучали термическую устойчивость фтороброматов бария состава BaBrF_5 и BaBr_2F_8 с целью установления характера их термического разложения и температурной устойчивости методами изотермического и линейного нагрева в алюминиевом тигле в атмосфере осушенного гелия. Аппаратурное оформление этого метода представляется сомнительным, прежде всего из-за используемого материала тигля.

Алюминий весьма неустойчив в среде газообразных фторидов галогенов, а именно трифторида брома, который в любом случае выделяется в процессе анализа. Более предпочтительным представляется использования стеклоуглеродных, никелевых, монелевых тиглей или, в крайнем случае - графита, которые устойчивы к трифториду брома и его производным до температур порядка $500\text{ }^\circ\text{C}$. По результатам исследований авторов фторобромат бария состав BaBr_2F_8 устойчив до температур $\sim 230\text{ }^\circ\text{C}$.

Условия синтеза и некоторые физические свойства фторогалогенатов металлов I и II групп приведены в таблице 2.

Таблица 1.3. Условия синтеза и физико-химические свойства тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов.

Соединение	Реагенты	Температура синтеза, °С	Истинная плотность, г/см ³	Температура разложения, °С	Энтальпия образования ΔH_f^0 , кДж/моль
NaBrF ₄	NaF; BrF ₃	47,5	3,45 [118]	Разлаг. [118]	-933,9 [118]
KBrF ₄	KF; BrF ₃		3,0 [70]	284 [70]	-967,5 [70]
RbBrF ₄	RbF; BrF ₃		3,29 [118]	223 [118]	-980,0 [118]
CsBrF ₄	CsF; BrF ₃		3,98 [118]	194 [118]	-1024,8 [118]
Ba(BrF ₄) ₂	BaF ₂ ; BrF ₃		–	–	–

Применение фтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе на сегодняшний день слабо освещено в литературе.

В работе [116] отмечается, что с рядом органических соединений, в том числе с ацетоном, 1,4-диоксаном и диэтиловым эфиром соединения типа MeBrF₄ (Me – элементы I группы Периодической системы химических элементов) не реагируют, в отличие от Ba(BrF₄)₂, взаимодействие которого с упомянутыми соединениями сопровождается воспламенением. Все эти исследования носят качественный характер без указания каких-либо выходов и предположений о механизме рассматриваемого процесса.

Необходимо отметить, что на сегодняшний день наиболее изученным подклассом фторгалогенатов являются тетрафтороброматы щелочных металлов. Подобные соединения для металлов II группы практически не изучены и сведения о их свойствах нуждаются в дополнении и систематизации.

С точки зрения неорганической химии сведения о реакционной способности и свойствах фтороброматов I группы достаточно широко изучены в ряде упомянутых выше работ. В противоположность этому для аналогичных соединений металлов II группы подобные сведения практически отсутствуют.

Таким образом, изучение физико–химических свойств и реакционной способности комплексного соединения трифторида брома и фторида бария $Ba(BrF_4)_2$ представляет собой значительный интерес.

1.3 Выводы к главе 1

В результате проведенного литературного обзора фториды галогенов и некоторые их производные были рассмотрены с точки зрения их основных характеристик и химических свойств по отношению к различным органическим соединениям. Показано особое положение трифторидов хлора и брома, а также пента- и гептафторидов иода в химии органических соединений. Из упомянутых фторидов галогенов прежде всего стоит выделить трифторид брома ввиду его отличительных физико-химических свойств, а также его производные соединения с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов – фтороброматы. Проведен обзор известных способов синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, а также проанализированы известные на момент написания настоящей работы области их применения.

Исходя из изложенных выше фактов, можно сделать следующие выводы о применении фторидов галогенов и их производных в органическом синтезе.

1. Все фториды галогенов являются соответствующими галогенирующими соединениями по отношению к рассмотренным органическим субстратам. Наиболее изученными фторидами галогенов в органическом синтезе являются трифторид хлора, трифторид брома и пентафторид иода.
2. С точки зрения удобства применения, обращения и безопасности работы наиболее перспективным галогенфторидом является трифторид брома и его производные соединения с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов.
3. Сведения о соединениях вида $Me(BrF_4)_2$, где Me – соответствующий щелочноземельный металл, а именно – о закономерностях их синтеза,

значениях их термодинамических функций, термической устойчивости, характере разложения, температурах плавления и кристаллических структурах либо отсутствуют в литературе, либо нуждаются в дополнительном изучении.

4. Данные о реакционной способности комплексных соединений трифторида брома и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к органическим соединениям на момент написания настоящей работы были скудны, разрознены и не систематизированы. В доступных публикациях уделено мало внимания количественным характеристикам рассматриваемых процессов, что существенно сдерживает дальнейшую их практическую реализацию.

В связи с этим целью настоящих исследований является определение особенностей синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, определение их важных с точки зрения науки и технологии индивидуальных свойств, а также описание реакционной способности ряда тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов, в том числе образованных фторидами редких и рассеянных элементов по отношению к основным классам органических соединений.

2. Изучение взаимодействия фторидов магния, кальция, стронция и бария с жидким трифторидом брома

Известно [1], что в подгруппе бериллия среди веществ, склонных к взаимодействию с трифторидом брома, наиболее перспективным соединением является BaF_2 ; продуктом его реакции с BrF_3 является фторобромат с общей формулой $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Тем не менее, на текущий момент в литературе отсутствуют систематические сведения о свойствах и закономерностях синтеза этого соединения. О продуктах взаимодействия BrF_3 с фторидами магния, кальция и стронция не получено каких-либо достоверных данных. Для предварительной оценки реакционной способности фторидов Mg , Ca , Sr и Ba с жидким BrF_3 необходимо провести ряд экспериментов с целью первичной диагностики получаемых продуктов и выявления наиболее стабильного и склонного к образованию соединения. Для этого нужно осуществить расчет соответствующих термодинамических параметров, определить термическую устойчивость и гранулометрический состав продуктов взаимодействия. Так же для продукта взаимодействия BaF_2 и BrF_3 требуется провести элементный, рентгенофазовый анализ с целью надежной идентификации полученного соединения и определения оптимальных условий реагирования. Взаимодействие BeF_2 с жидким BrF_3 не рассматривалось ввиду токсичности соединений бериллия и специфичности обращения с ними.

2.1. Квалификация исходных веществ и методы их очистки для синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов

Для изучения процессов синтеза фтороброматов щелочноземельных металлов, исследования их свойств и реакционной способности по отношению к органическим соединениям использовались MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , а так же жидкий трифторид брома.

2.1.1. Фториды магния, кальция и стронция

Для исследования процессов синтеза тетрафтороброматов магния, кальция и стронция использовали их фториды MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 . Поскольку эти соединения не являются гигроскопичными, и их товарной формой является соответствующий фторид, то дополнительных процедур подготовки образца не требовалось. Тем не менее, для контрольного удаления следов влаги все фториды подвергались прокаливанию согласно методике, описанной ниже. Паспортные характеристики веществ приведены в таблицах 2.1-2.3.

Таблица 2.1 – Нормы химических показателей фторида магния, ТУ 2621-141-05807960-2201 [119]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля фторида магния (MgF_2), %, не менее	98,0
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	1,5
Массовая доля щелочности (MgO), %, не более	0,3
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,1
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,01
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,03
Массовая доля кремния (Si), %, не более	0,03
Массовая доля тяжелых металлов ($Pb+Cu+Mn$), %, не более	0,01

Таблица 2.2 – Нормы химических показателей фторида кальция, ТУ 6-09-5335-88 [120]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля фторида кальция (CaF_2), %, не менее	98
Массовая доля общего азота (N) из нитратов, нитритов и др., %, не более	0,02
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,01
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,01

Наименование показателя	Значение
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,015
Массовая доля кремния (Si), %, не более	0,02
Массовая доля тяжелых металлов (Pb+Cu+Mn), %, не более	0,002

Таблица 2.3 – Нормы химических показателей фторида стронция, ТУ 6-09-1434-77 [121]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля фторида стронция (SrF ₂), %, не менее	99
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,01
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,01
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,02
Массовая доля кремния (Si), %, не более	0,005
Массовая доля тяжелых металлов (Pb+Cu+Mn), %, не более	0,003

2.1.2. Фторид бария

Для изучения процесса взаимодействия фторида магния с трифторидом брома использовали BaF₂ квалификации «ЧДА» по ГОСТ 7168-80 [118]; паспортные характеристики этого соединения представлены в таблице 2.4. Хотя фторид бария и не является гигроскопичным соединением, но, тем не менее, для удаления возможных следов сорбированной влаги вещество подвергали прокаливанию при 220 °С в течение двух часов. Прокалка производилась в муфельной печи в стальных поддонах, футерованных полиэтилентерефталатом. Таким образом удалялось до 98% влаги. Далее спек измельчали до крупности <0,5 мм и прокаливали при 400 °С до окончания изменения массы.

Таблица 2.4 – Нормы химических показателей фторида бария, ГОСТ 7168-80 [122]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля фторида бария (BaF_2), %, не менее	99,0
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	0,3
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,005
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,03
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,005
Массовая доля кремния (Si), %, не более	0,02
Массовая доля тяжелых металлов (Pb+Cu+Mn), %, не более	0,003

2.1.3. Фторид брома(III)

Трифторид брома, необходимый для проведения исследований, получали методом пропускания газообразного фтора через жидкий бром при 10 °С и последующей очисткой продукта методом прямой перегонки. Физико-химические основы данного метода, а также аппаратное оформление подробно изложено в работах [1, 4]. Чистота получаемого трифторида брома составляла 99,5 % масс.

2.1.4. Бром

Бром, используемый для синтеза его трифторида, соответствовал квалификации «Ч». Паспортные характеристики вещества приведены в таблице 2.5. Товарный бром может содержать в себе некоторое количество воды, поэтому перед использованием производилась его очистка от следов влаги методом экстракционной осушки с использованием концентрированной серной кислоты по методике, описанной в [123,124]. При проведении такой очистки также происходит удаление хлоридов и различных органических соединений. Общее содержание воды в бrome после очистки составляет не более 0,01% [123].

Таблица 2.5 – Нормы химических показателей брома, ГОСТ 4109-79 [123]

Наименование показателя	Значение
Массовая доля брома (Br ₂), %, не менее	99,3
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	0,002
Массовая доля органических веществ, %, не более	0,02
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	Не нормируется
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,1
Массовая доля иода, %, не более	Не нормируется

2.1.5. Фтор

Газообразный фтор получали электролизом расплава системы KF·xHF (x=1,8÷2,1) в температурном интервале от 95 °С до 110 °С. Точная температура процесса зависела от степени обогащения расплава фторидом водорода. В общем случае расплав представляет собой бифторид калия KF·2HF, который разлагается при электролизе по схеме:



При этом на катоде протекает процесс образования водорода:



На аноде образуется фтор:



Получаемый этим методом фтор загрязнен парами фторида водорода. Для его улавливания применялась сорбция на таблетках фторида натрия. Ввиду использования угольного анода в анодном газе так же могут присутствовать примеси различных фторуглеродных соединений, однако они являются чрезвычайно инертными соединениями и не оказывают существенного влияния на процесс.

2.2. Описание методики взаимодействия MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 с жидким трифторидом брома

Для осуществления взаимодействия фторидов соответствующих металлов использовали фториды квалификации ЧДА; фреон-113 (трифтортрихлорэтан), ГОСТ 23844-79 [125]; трифторид брома готовили по методике, описанной в [4].

Методика проведения эксперимента состояла в следующем. В пробирку из прозрачного фторопласта вносился фреон-113 в количестве, достаточном для обеспечения термостатирования реакционной массы, далее в пробирку вносился трифторид брома. Затем предварительно прокаленная в муфельной печи при 250 °С навеска фторида высыпалась в пробирку. Реакция взаимодействия фторида соответствующего металла и трифторида брома протекает по схеме:



при этом фреон-113 служит хладагентом для предотвращения перегрева реакционной смеси. Все вещества смешивались строго в стехиометрических количествах.

Изначально реакционная масса является трехфазной системой и состоит из твердого фторида соответствующего металла и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного к нему фреона-113. BrF_3 находится на дне сосуда, т. к. его плотность ($2,84 \text{ г/см}^3$, н.у.) больше плотности фреона ($1,582 \text{ г/см}^3$, н.у.). После заполнения сосуда трифторидом брома и фреоном добавляли порциями фторид соответствующего металла. Возможно осуществление обратного процесса: в этом случае в первую очередь загружается фторид бария и фреон, а затем добавляется трифторид брома. Однако, учитывая высокую агрессивность трифторида брома и обусловленную этим сложность его дозирования, наиболее предпочтительным является первый вариант смешения реагентов. При добавлении порции фторида металла он опускается через слой фреона к трифториду брома.

При соприкосновении фторида металла и трифторида брома начинает протекать реакция образования соответствующего фторобромата,

сопровождающаяся выделением тепла, которое в свою очередь передается фреону-113. Последний начинает нагреваться и испаряться, выступая в качестве термостатирующего вещества, поэтому температура в зоне реакции не превышает температуры кипения хладона (47,5 °С, н.у.).

После добавления последней порции фторида металла смесь перемешивали в течение 1 часа и выдерживали 24 часа; далее систему нагревали до температуры кипения хладона для его отгонки. При отгонке фреона, в том числе из микропор получаемого соединения, происходит дополнительное разрыхление последнего и увеличение его удельной поверхности. Все это обеспечивает получение фторобромата соответствующего металла в мелкодисперсном состоянии (0,1-0,5 мм), при этом продукт не сплавляется, не образует крупных агломератов и при последующем хранении не слеживается. После вакуумирования тетрафторобромат соответствующего металла упаковывался в герметичные емкости из фторопласта-4 и хранился в герметичном перчаточном боксе в атмосфере осушенного аргона.

2.2.1. Термодинамический расчет процессов взаимодействия фторидов магния, кальция стронция и бария с жидким трифторидом брома

Для первоначальной оценки возможности протекания упомянутых реакций был произведен приближённый расчет значения стандартной энергии Гиббса для каждой из реакций 2.7 – 2.10 в температурном диапазоне существования жидкого трифторида брома (283–393 К).



Ввиду отсутствия в литературе сведений о термодинамических свойствах фтороброматов щелочноземельных металлов для расчетов использовались значения соответствующих параметров для индивидуальных веществ входящих в

соответствующий тетрафторобромат.

Стандартная энтальпия образования соответствующего фторобромата рассчитывалась как сумма теплот образования фторида брома(III) и соответствующего фторида щелочноземельного металла с учетом поправки на значение теплового эффекта реакции, промежуточной между процессами физической сорбции и хемосорбции в -40 кДж/моль [126].

Расчет стандартной энтропии образования соответствующих фтороброматов проводился с использованием эмпирического метода Герца [126] для элементов и неорганических соединений:

$$S_{298}^{\circ} = K_G \cdot (M/c_p^{298})^{1/3} \cdot m, \quad (2.11)$$

где K_G – константа Герца (для фторидов 22,7), M – молекулярная масса соединения, $c_{p,298}$ – молярная теплоемкость соединения, m – число атомов в соединении. Индивидуальные термодинамические характеристики соединений, участвующих в реакции приведены в таблице 2.6. Значения энергии Гиббса для реакций 2.7 – 2.10 рассчитывались как суммарные эффекты энтальпийного и энтропийного факторов с учетом второго приближения Улиха [126]:

$$\Delta G^{\circ}(T) = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} - C_p^{\circ} \cdot T \cdot f(T), \quad (2.12)$$

$$f(T) = \ln(T/298) + 298/T - 1, \quad (2.13)$$

где ΔH° – стандартное изменение энтальпии;

ΔS° – стандартное изменение энтропии;

ΔC_p° – стандартное изменение теплоёмкости;

T – температура процесса.

Таблица 2.6 – Значения термодинамических параметров веществ, участвующих в реакциях 2.7 – 2.10

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К
MgF ₂	-1124,2	57,2	61,6
CaF ₂	-1220,9	68,5	67,0
SrF ₂	-1209,2	82,1	69,9
BaF ₂	-1200,1	96,2	71,8

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К
BrF_3	-303,1	178,1	124,6
$\text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$	-1770,5	336,7	136,6
$\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$	-1867,2	341,1	137,7
$\text{Sr}(\text{BrF}_4)_2$	-1855,5	355,1	138,5
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	-1846,6	369,6	138,2

Графическая зависимость энергии Гиббса от температуры представлена на рисунке 2.1; значения величин энергии Гиббса при различных температурах приведены в таблице 2.7.

Значение величин натурального логарифма константы равновесия находилось исходя из уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p,$$

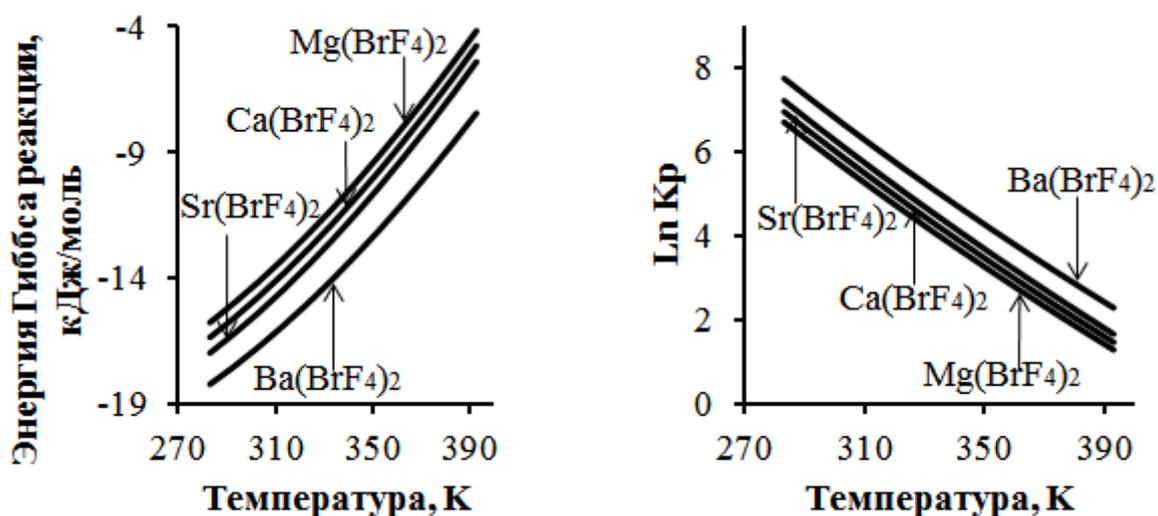
где K_p – константа равновесия химической реакции;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура процесса.

Таблица 2.7 Изменение энергии Гиббса реакций 2.7 – 2.10 при различных температурах.

Реакция	ΔG° , кДж/моль					
	293 К	313 К	333 К	353 К	373 К	393 К
$\text{MeF}_2 + 2\text{BrF}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$						
Me=Mg	-14,9	-13,3	-11,3	-9,1	-6,8	-4,2
Me=Ca	-15,6	-13,9	-11,9	-9,7	-7,4	-4,8
Me=Sr	-16,2	-14,5	-12,5	-10,4	-8,0	-5,4
Me=Ba	-17,5	-15,9	-14,1	-12,1	-9,8	-7,5



а) изменение энергии Гиббса

б) логарифм константы равновесия

Рис. 2.1. Зависимость энергий Гиббса и констант равновесия от температуры

Из зависимостей энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия системы от температуры видно, что протекание реакций 2.7 – 2.10 вероятно во всем рассматриваемом температурном интервале.

Тем не менее, в рассматриваемом ряду реакций необходимо отметить закономерное уменьшение значения энергии Гиббса. Таким образом, наиболее склонным к образованию фтороброматом в ряду Mg(BrF₄)₂ – Ba(BrF₄)₂ является именно октофтородибромат бария. Это объяснимо уменьшением поляризующей способности внешнесферного катиона в ряду Mg – Ba, что в свою очередь сказывается на устойчивости образуемого соединения.

2.2.2. Физико-механические свойства продуктов взаимодействия MgF₂, CaF₂, SrF₂ и BaF₂ с жидким трифторидом брома

Все полученные соединения с целью первичного визуального анализа были изучены на цифровом микроскопе Motic DMWB1-223ASC (Motic, Китай) с 40-кратным увеличением; результаты исследования представлены на рисунке 2.2.

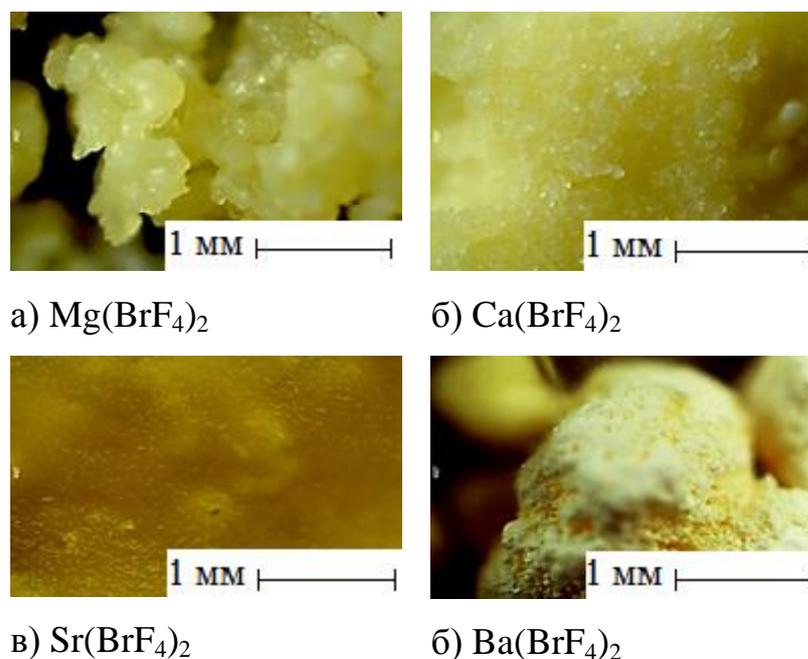


Рис. 2.2. Микрофотографии фтороброматов магния, кальция, стронция и бария

В образцах продуктов взаимодействия MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 с BrF_3 присутствует непрореагировавший трифторид брома, дающий характерную качественную реакцию с целлюлозой [1]. Образцы, полученные по реакциям с MgF_2 , CaF_2 и SrF_2 , проявляют слабую склонность в агрегатообразованию; например, появление первых агломератов проявляется на 7-е сутки контакта MgF_2 с BrF_3 . Образцы, полученные по реакции с CaF_2 и SrF_2 , даже в течение семи суток не проявили склонности к образованию агломератов. Отдельно нужно отметить реакцию с BaF_2 , в ходе которой почти мгновенно происходит укрупнение твердой фазы, чего не наблюдается в ходе остальных реакций. Образование крупных агломератов видно из микрофотографии на рисунке 2.2.

В ходе проведенных экспериментов по методике, описанной выше, было замечено, что реакция с BaF_2 протекает с бурным выделением тепла и сопровождается кипением реакционной массы, остальные же реакции проходят без каких-либо выраженных визуальных и тепловых эффектов.

Оценка гранулометрического состава полученных соединений производилась путем графического анализа микрофотографий исходного порошка фторида металла и полученного продукта. Из данных, представленных на рисунке 2.3 видно, что укрупнение фракции коррелирует с данными

первичного визуального анализа. Наибольшее укрупнение произошло в случае взаимодействия фторида бария с трифторидом брома. В случае взаимодействия фторида стронция с трифторидом брома – наоборот, произошло дополнительное диспергирование твердой фазы.

Таким образом, относительно наибольшее укрупнение твердой фазы наблюдается в случае взаимодействия фторида бария и трифторида брома по сравнению с остальными случаями.

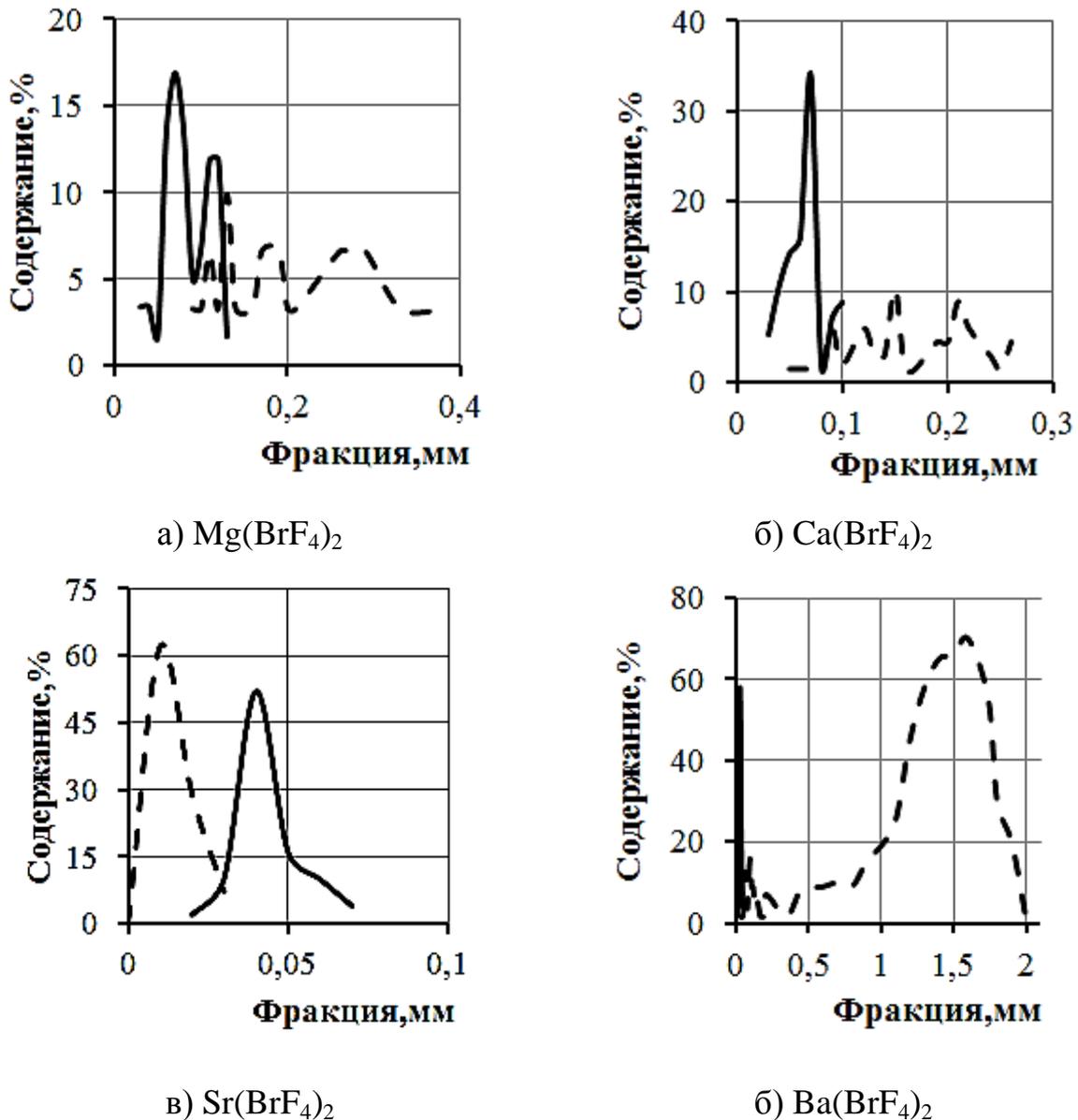


Рис. 2.3. Гранулометрический состав продуктов взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов с жидким трифторидом брома.

— — — — исходный фторид; — — — — фторобромат

2.2.3. Определение термической устойчивости продуктов взаимодействия MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 с жидким трифторидом брома

С целью оценки термической устойчивости продукты взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов и жидкого BrF_3 , полученные по методике описанной выше, были подвергнуты термическому анализу с использованием дериватографа SDT Q600 (TA Instruments, США). В качестве инертной атмосферы использовался аргон, скорость нагрева составляла $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученные дериватограммы представлена на рисунке 2.4.

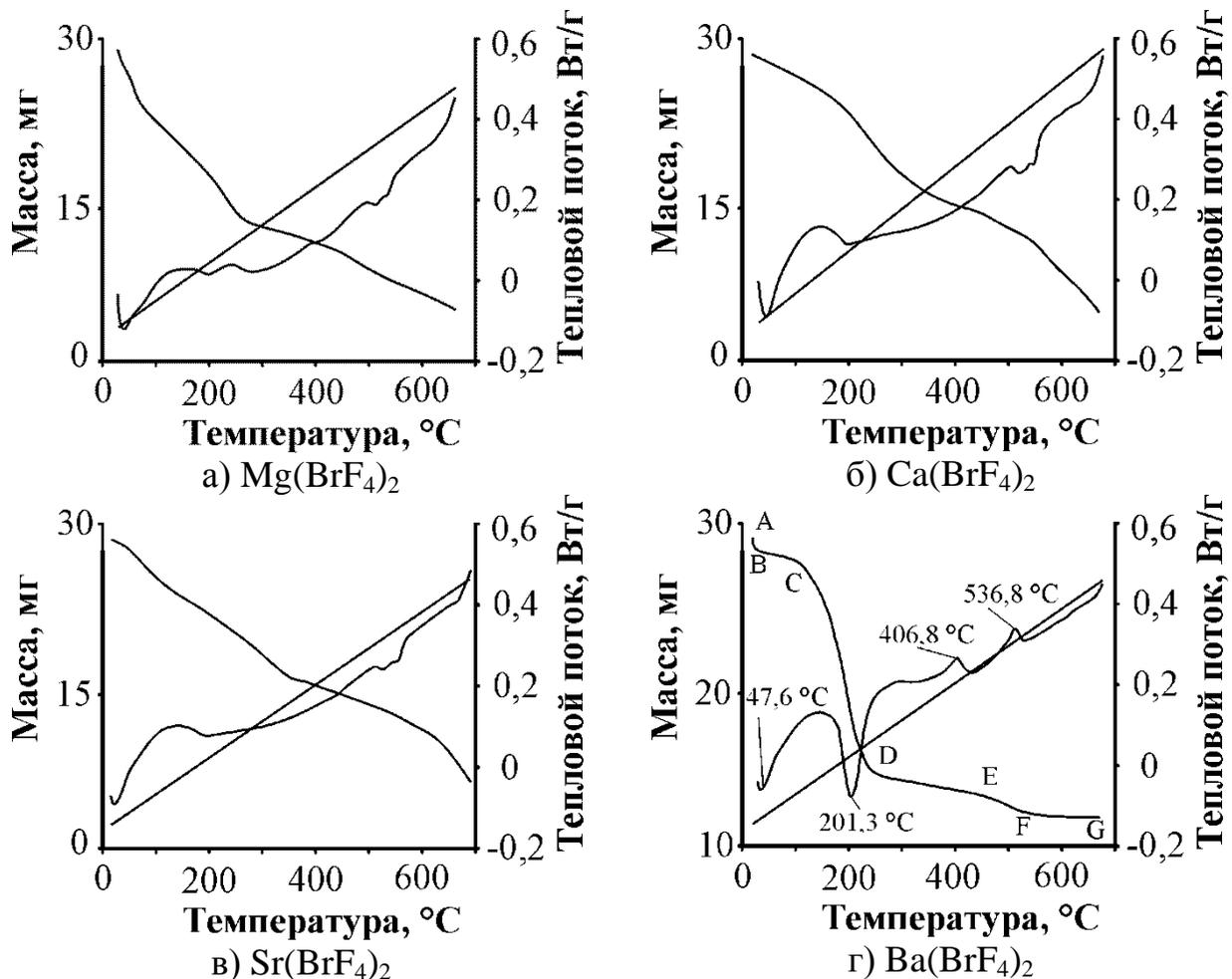


Рис. 2.4. ДСК\ДТА анализ продуктов взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов с жидким трифторидом брома

Проведенные эксперименты показали, что на кривой изменения массы и теплового потока для продуктов взаимодействия MgF_2 , CaF_2 и SrF_2 с жидким трифторидом брома отсутствуют выраженные пики. Изменение их массы во

времени имеет схожий характер и не сопровождается какими-либо ярко-выраженными тепловыми эффектами.

Для продукта взаимодействия BaF_2 с жидким BrF_3 изменение массы во времени носит специфичный нелинейный характер и сопровождается несколькими экзотермическими и эндотермическими эффектами. Рассмотрим эти пики более детально.

На кривой теплового потока отражены 2 эндотермических эффекта и 2 экзотермических. Первый эндотермический эффект при $47,6\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует процессу испарения следов фреона 113.

Второй эндотермический пик с вершиной при температуре $201,3\text{ }^\circ\text{C}$ отвечает плавлению тетрафторобромата бария и сопряжен с интенсивной потерей массы. Это обусловлено инконгруэнтным характером плавления $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и согласуется с литературными данными [55; 117].

Следующий пик на кривой теплового потока с вершиной при температуре $406,8\text{ }^\circ\text{C}$ является экзотермическим. Этот пик можно объяснить взаимодействием BrF_3 , выделяющегося при разложении $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, с материалом углеродных тиглей. Наиболее вероятным здесь является образование фторполимеров. Получаемые фторполимеры могут быть в виде интеркалированных соединений графита (ИСФГ) с общей формулой $\text{C}_x\text{F}_y\text{BrF}_3$; такие соединения способны разлагаться при температуре около $500\text{ }^\circ\text{C}$ [127].

Последний экзотермический эффект, соответствующий температуре $536,8\text{ }^\circ\text{C}$, относится к процессу разложения фторполимеров на поверхности тигля. Известно, что процесс разложения фторполимеров является экзотермическим [127].

На кривой изменения массы образца ABCDEFG четко выражены перегибы в точках А, В, С, D, Е, F и G. На каждом из этих участков (АВ, ВС, CD и т.д.) происходит постепенное уменьшение массы образца вследствие выделения продуктов термической диссоциации в газовую фазу.

Участок АВ соответствует первому эндотермическому пику и отвечает испарению фреона-113. На участке ВС происходит преимущественное удаление

BrF_3 . Точка С при температуре 182,3 °С отвечает плавлению $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и далее кривая CD характеризует процесс инконгруэнтного плавления $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

На участке DE заканчивается процесс разложения $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и начинает преобладать процесс взаимодействия BrF_3 , выделяющегося при разложении $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, с материалом тигля, соответствующий первому экзотермическому пику. В точке E этот процесс заканчивается и начинается процесс разложения интеркалированного соединения фторированного графита (ИСФГ). Таким образом, при температуре около 530°С равновесие процессов образования – разложения ИСФГ $\text{C}_x\text{F}_y\cdot\text{BrF}_3$ смещается в сторону разложения этих соединений.

В точке F все процессы термического разложения заканчиваются и образец по данным рентгено-фазового анализа представляет собой фторид бария; на участке FG масса образца остается неизменной и соответствует теоретической массе фторида бария, который может быть получен в результате рассматриваемых процессов.

Таким образом, наиболее стабильным и склонным к образованию соединением фторида щелочноземельного металла и жидкого трифторида брома является продукт взаимодействия BrF_3 с BaF_2 – тетрафторобромат бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

2.2.4. Рентгенофазовый анализ продукта взаимодействия BaF_2 и жидкого BrF_3

Приведённые выше дериватограммы свидетельствуют о том, что процесс взаимодействия MgF_2 , CaF_2 и SrF_2 с жидким BrF_3 не сопровождается образованием каких-либо продуктов; наличие непрореагировавшего трифторида брома не позволяет провести анализ полученной твердой фазы методом рентгеновской дифракции, поэтому анализ проводился только для продукта взаимодействия BaF_2 и BrF_3 с целью установления наличия продукта, отличного от BaF_2 .

Применялся дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония) генерирующий $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с

использованием программного комплекса WinXPow [128]. Съемка поликристаллического образца, помещенного на подложку из инертного к образцу фторопласта-4, проводилась в виде серии 4 последовательных экспериментов и общим временем экспозиции в 1 час. Шаг детектора составлял $0,15^\circ$, время сбора данных – 20 с. Последующий полнопрофильный анализ полученной дифрактограммы проводился в программном комплексе Jana2006 [129] с использованием метода Баля-Ритвельда. Эксперимент проводился для двух образцов $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$: через один час после окончания процедуры синтеза и через 24 часа после синтеза согласно общей методике, представленной выше.

Полученные дифрактограммы представлены на рисунках 2.5 – 2.6. На рисунке 2.5 представлены данные РФА для образца через 1 час после окончания процедуры синтеза. На рентгенограмме метками отмечены пики фторида бария.

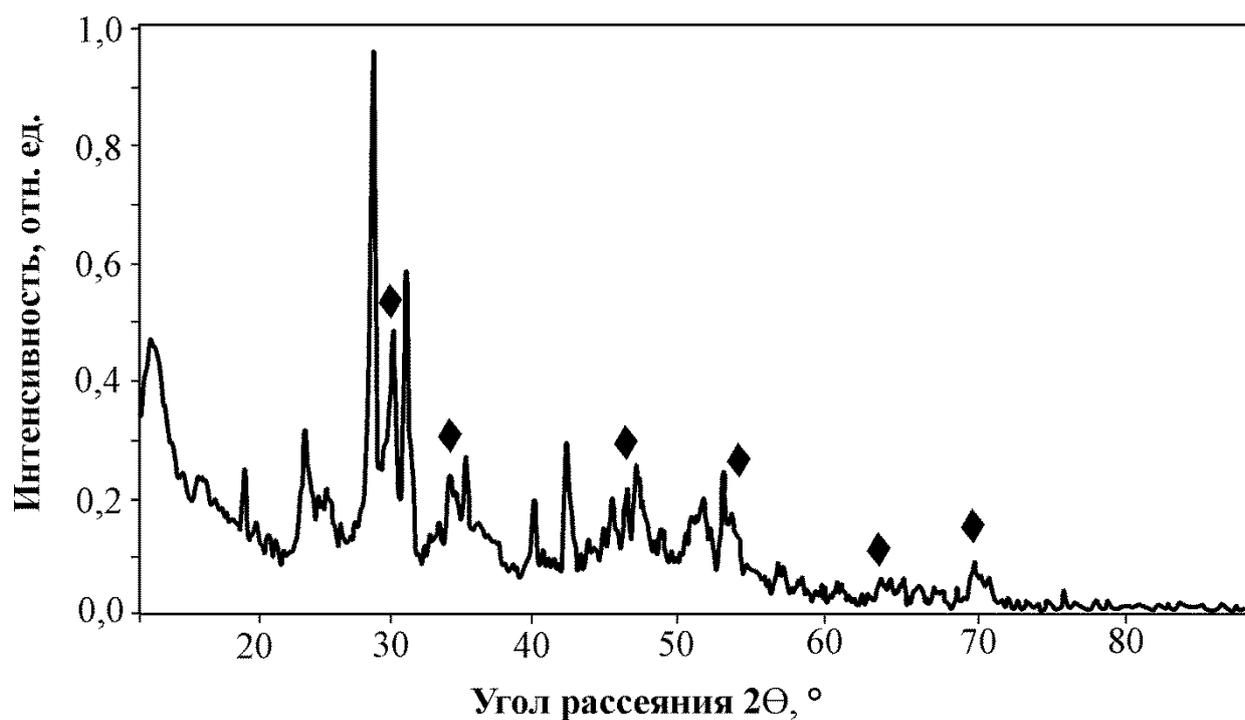


Рис. 2.5. Рентгенограмма продукта взаимодействия BaF_2 и жидкого BrF_3 через 1 час после окончания синтеза

◆ – BaF_2

Его присутствие может быть объяснено неполным протеканием реакции взаимодействия с BrF_3 . Нераспознанные пики косвенно свидетельствуют о получении вещества, кристаллическая решетка которого отличается от решетки BaF_2 . На момент проведения эксперимента сведения о нераспознанном веществе

отсутствовали в кристаллографических базах данных; таким образом, полученные данные косвенно свидетельствуют об образовании $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Рентгенограмма, представленная ниже на рисунке 2.6, соответствует образцу $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ через 24 часа после окончания синтеза.

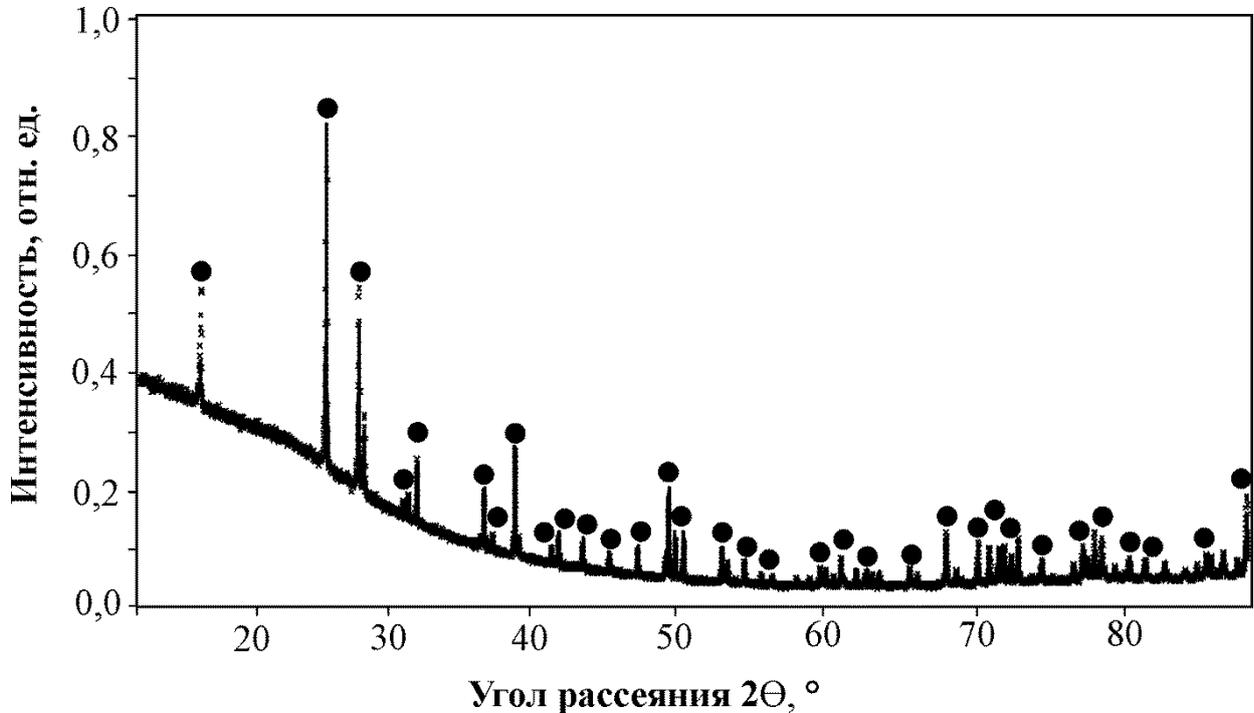


Рис. 2.6. Рентгенограмма продукта взаимодействия BaF_2 и жидкого BrF_3 через 24 часа после эксперимента.

● – отсутствующие в кристаллографических базах данных пики

На рентгенограмме, представленной на рисунке 2.6, характеристические пики BaF_2 полностью отсутствуют, что говорит о завершении реагирования BaF_2 и BrF_3 . При этом пики, которые не были распознаны по кристаллографическим базам данных, стали четче и более ярковыраженными. Таким образом, можно с уверенностью утверждать о достаточности выдержки в течение 24 часов для завершения реакции взаимодействия трифторида брома и фторида бария (II) и образования $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

2.3. Выводы к главе 2

По итогам исследования взаимодействия фторидов магния, кальция стронция и бария с жидким трифторидом брома можно сделать следующие

ВЫВОДЫ.

1. В ходе термодинамического анализа взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов в ряду Mg–Ba с жидким трифторидом брома в температурном интервале от 293 до 393 К было установлено, что протекание рассматриваемых процессов термодинамически разрешено в рассмотренном температурном интервале.
2. Жидкий BrF_3 в той или иной мере присутствует в продуктах взаимодействия MgF_2 , CaF_2 и SrF_2 с ним; что принципиально затрудняет применение различных приемов аналитической и экспериментальной химии для изучения свойств упомянутых соединений.
3. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые проведено исследование продуктов взаимодействия упомянутых фторидов с жидким трифторидом брома. Полученные данные показали, что единственным соединением для продукта взаимодействия которого с жидким трифторидом брома отмечены характеристические пики изменения массы и теплового потока является BaF_2 .
4. $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ – это единственное соединение фторидов щелочноземельных металлов и трифторида брома, образующееся при нормальных условиях и не загрязненное исходными веществами.

3. Исследование процесса синтеза бария фторбромата и изучение его физико-химических свойств

Из всех тетрафтороброматов щелочноземельных металлов наиболее перспективным соединением является $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Ввиду необходимости уточнения сведений об этом соединении наряду с уже изученными тетрафтороброматами щелочных металлов настоящий раздел работы посвящен изучению термодинамических закономерностей синтеза тетрафторобромата бария, его индивидуальных свойств и кристаллической структуры. Эти сведения необходимы для дальнейшего изучения активности $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ по отношению к органическим соединениям.

Для этого необходимо провести термодинамический анализ процесса синтеза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ из BaF_2 и жидкого BrF_3 с учетом присутствия в системе фторида водорода, в том числе определить экспериментальными методами его энтальпию образования и теплоемкость; определить химический состав получаемого соединения; определить его истинную и насыпную плотность; и методами квантовой химии, рентгеновской и нейтронной дифракции, комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии установить кристаллическую структуру $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

3.1. Термодинамический анализ процесса синтеза бария фторобромата из фторида бария и жидкого трифторида брома

Как было отмечено в предыдущей главе в настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо данные о термодинамических свойствах тетрафторобромата бария. Во второй главе была осуществлена ориентировочная термодинамическая оценка возможности протекания рассматриваемых реакций. В настоящей главе экспериментально определены термодинамические свойства $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и с их учетом проведен уточненный расчет величины свободной энергии Гиббса при различных температурах.

Для предварительной оценки значений стандартной энтальпии образования, энтропии и теплоемкости тетрафторобромата бария нами были использованы следующие методы. Для расчета энтальпии (теплоты образования) по энергиям связи была использована методика, описанная в [130].

Выражение для энтальпии образования тетрафторобромата бария с учетом следствия закона Гесса выглядит следующим образом:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 = \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Ba}) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Br}^{\cdot}) + 8\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{F}^{\cdot}) - 2E(\text{Ba}-\text{F}) - 6E(\text{Br}-\text{F}) \quad (3.1)$$

где, $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Ba}^{\cdot})$, $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Br}^{\cdot})$, $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{F}^{\cdot})$ – теплоты атомизации бария, брома и фтора, $E(\text{Ba}-\text{F})$, $E(\text{Br}-\text{F})$ – средние энергии связей между атомами.

Значения энергий связи и теплот атомизации взяты в [130]; величина энергии связи $E(\text{Br}-\text{F})$ была рассчитана как среднее значение величин энергии связей ($\text{Br}-\text{F}$) в молекуле трифториде брома.

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 &= 43,8 + 2 \cdot 26,73 + 8 \cdot 19,0 - 2 \cdot 133 - 6 \cdot 51,1 = -323,34 \text{ ккал/ моль} = \\ &= -1352,86 \text{ кДж/ моль}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Значение этой величины, полученное путем упомянутого расчета, является неверным, т. к. сумма теплот образования, входящих в тетрафторобромат бария трифторида брома и фторида бария, превышает полученное значение:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{BaF}_2 + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{BrF}_3 = -1200 - 2 \cdot 303,1 = -1806,2 \text{ кДж/ моль} \quad (3.3)$$

В то же время в литературе [117] говорится, что процесс образования тетрафторобромата бария сопровождается выделением тепла, т. е. значение энтальпии его образования должно быть отрицательнее, чем $-1806,2$ кДж/моль.

Для корректировки полученного значения, было использовано промежуточное значение теплоты реакции 40 кДж/моль; это значение является промежуточным для процессов хемосорбции и физической сорбции [131]. Тогда:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{BaBrF}_4 = \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{BaF}_2 + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{BrF}_3 - 40 = -1846,2 \text{ кДж/ моль} \quad (3.4)$$

В представленных ниже расчетах будет использовано именно это значение.

Расчет стандартной энтропии образования тетрафторобромата бария проводился с использованием эмпирического метода Герца [126] для элементов и неорганических соединений:

$$S_{298}^{\circ} = K_{\Gamma} \cdot (M/c_p^{298})^{1/3} \cdot m, \quad (3.5)$$

где K_{Γ} – константа Герца, M – молекулярная масса соединения, $c_{p,298}$ – теплоемкость соединения, m – число атомов в соединении.

Теплоемкость тетрафторобромата бария была рассчитана с использованием метода Ивановой [125; 131]:

$$c_p = m \cdot (22,13 + 8,32 \cdot \frac{T}{T_{\phi.n}}), \quad (3.6)$$

где m – число атомов в молекуле, T – температура, $T_{\phi.n}$ – температура первого фазового перехода.

Для тетрафторобромата бария температура первого фазового перехода по предварительным данным составляет 182,3 °С. Таким образом, теплоемкость $Ba(BrF_4)_2$ составляет:

$$C_p = 11 \cdot (22,13 + 8,32 \cdot 298 / (273 + 201)) = 300,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (3.7)$$

Молекулярная масса тетрафторобромата бария составляет:

$$M = M_{Ba} + 2M_{Br} + 8M_F = 137 + 160 + 8 \cdot 19 = 449 \text{ г/моль} \quad (3.8)$$

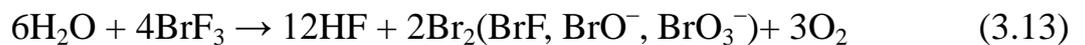
Таким образом, энтропия тетрафторобромата бария составляет:

$$S_{298}^{\circ} = 22,68 \cdot (449 / 300,9)^{1/3} \cdot 11 = 285,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (3.9)$$

Расчет значений свободной энергии Гиббса процесса синтеза тетрафторобромата бария проводился для температурного интервала от 20 до 120 °С. В расчетах параметров взаимодействия фторида бария и трифторида брома учитывалось наличие в системе фторида водорода в виде аддукта $BaF_2 \cdot HF$:



Наличие в системе фторида водорода может быть вызвано частичным гидролизом трифторида брома парами воды в воздухе и следами влаги во фториде бария. Реакция гидролиза приведена ниже [133]:



В случае гидролиза трифторида брома избытком воды весь бром, содержащийся в растворе, переходит в смесь бромат-, гипобромит- и бромид-

ионов в соотношении 30% BrO_3^- , 50–40% BrO^- и 20–30 % Br^- ; весь фтор в свою очередь переходит во фторид-ион. В случае гидролиза с недостатком воды бром переходит в элементное состояние. Ввиду того, что выделяющийся кислород и бром не вступают во взаимодействие с исходными веществами и продуктами реакции, то они в расчетах не учитывались. Значения термодинамических параметров исходных и конечных веществ представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения термодинамических функций исходных и конечных веществ

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К
BaF_2	–1200,1	96,2	71,21
$\text{BrF}_3(\text{ж})$	–303,1	178,1	124,6
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	–1846,2	285,1	300,9
HF	–270,7	173,7	29,1
$\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$	–1640,5	151,8	81,3

Значения энергии Гиббса для реакций 3.10-3.12 рассчитывались с использованием уравнения Улиха [126]:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ - C_p^\circ \cdot T \cdot f(T) \quad (3.14)$$

где ΔH° – стандартное изменение энтальпии;

ΔS° – стандартное изменение энтропии;

ΔC_p° – стандартное изменение теплоёмкости;

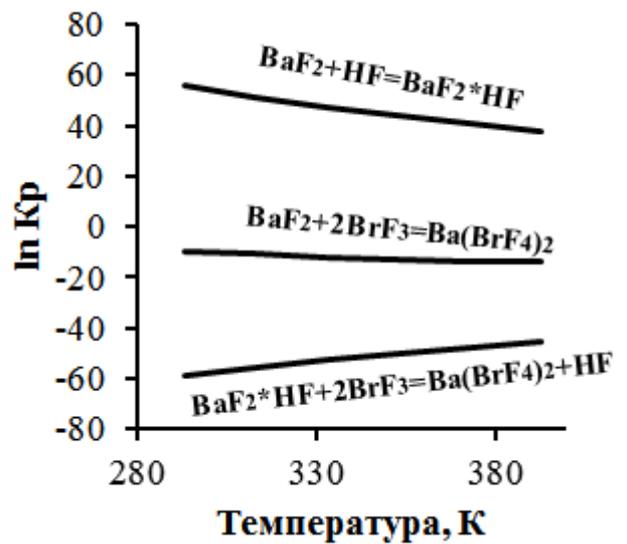
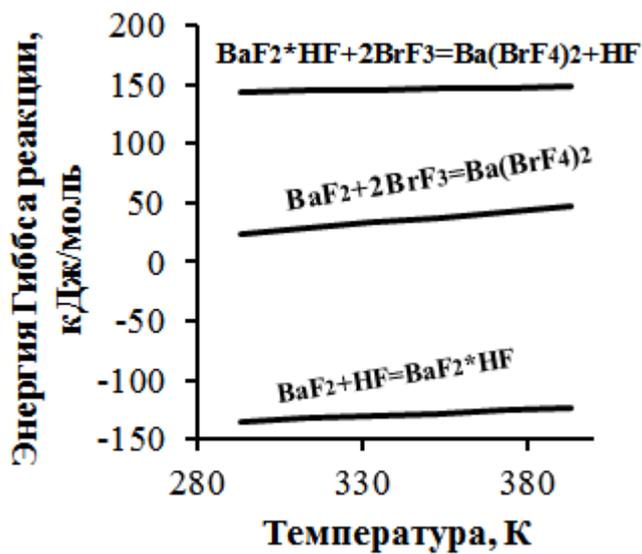
T – температура процесса; $f(T) = \ln(T/298) + 298/T - 1$.

Значения величин энергии Гиббса приведены в таблице 3.2; графическая зависимость энергии Гиббса, от температуры представлена на рисунке 3.1;

Таблица 3.2 – Изменение энергии Гиббса реакций (3.10)-(3.12) при различных температурах

№	Реакция	ΔG° , кДж/моль					
		293,0	313,0	333,0	353,0	373,0	393,0
1	$\text{BaF}_2 + \text{BrF}_3 = \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	24,2	28,6	33,0	37,4	41,87	46,4

№	Реакция	ΔG° , кДж/моль					
		293,0	313,0	333,0	353,0	373,0	393,0
2	$\text{BaF}_2 + \text{HF} = \text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$	-135,4	-132,7	-130,4	-128,0	-125,5	-123,1
3	$\text{BaF}_2 \cdot \text{HF} + \text{BrF}_3 = \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 + \text{HF}$	143,5	144,5	145,4	146,4	147,3	148,3



а) изменение энергии Гиббса

б) логарифм константы равновесия

Рис. 3.1. Зависимость энергии Гиббса и константы равновесия от температуры для реакций (3.10)-(3.12)

Из результатов зависимости энергии Гиббса от температуры для процессов, протекающих при взаимодействии трифторида брома с фторидом бария с учетом присутствия в системе HF видно, что реакции (3.10) и (3.12) термодинамически запрещены, в отличие от реакции (3.11). Таким образом, присутствие в системе фторида водорода, приводящее к образованию соответствующего аддукта $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, влияет на протекание процесса синтеза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ отрицательным образом. Вызывает подозрение то, что процессы взаимодействия фторида бария и аддукта $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ с трифторидом брома термодинамически запрещены, что нуждается в уточнении.

Полученные значения энергии Гиббса могут быть прежде всего объяснены

использованием недостоверного значения энтальпии образования $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, полученного путем логических допущений. Поэтому необходимо провести экспериментальное определение этой величины.

3.2. Определение бария, брома и фтора методами химического и инструментального анализа в составе тетрафторобромата бария

Количественный анализ полученного соединения на содержание бария, брома и фтора проводили различными методами химического и инструментального анализа.

Для проведения химического анализа навеску тетрафторобромата бария массой 1г гидролизовали аммиачной водой объемом 300мл для перевода всех твердых продуктов реакции в растворимую форму по методике, описанной в [101]. Для осуществления процесса гидролиза, фиксации и отбора проб использовался специальный прибор из фторопласта-4, так как процесс гидролиза соединений, подобных тетрафторобромату бария проходит весьма бурно и сопровождается выделением фторида водорода и других газообразных промежуточных продуктов реакции. Конструкция и особенности прибора подробно описаны в [133]. Полученный аммиачный гидролизат в дальнейшем подвергался химическому и инструментальному анализу на содержание брома, фтора и бария по следующим методикам.

Для определения брома в полученном растворе использовался метод Фаянса [124], который заключается в титриметрическом определении брома с помощью раствора нитрата серебра и потенциометрическим определением точки эквивалентности.

Для определения содержания фтора в гидролизате применяли способ объёмного анализа, основанный на титровании раствором нитрата тория(IV) в присутствии индикатора ализаринсульфоната натрия по методике, описанной в [134].

Определение бария проводилось гравиметрическим методом. Согласно

[101], определения бария в составе аммиачного гидролизата фтороброматов проводится методом сульфатного осаждения. Анализ проводился по методике, описанной в [135].

Методы химического анализа, используемые для упомянутых исследований являются достаточно точными ($\sim 0,1 - 0,5\%$), но их главным недостатком является низкая экспрессность.

С целью разработки методики экспрессного качественного определения бария и брома в составе тетрафторобромата бария, а так же количественного определения этих элементов в составе гидролизата $Ba(BrF_4)_2$ было предложено использование энерго-дисперсионной рентгено-флуоресцентной спектromетрии.

Качественный анализ тетрафторобромата бария с целью получения спектра его рентгеновской флуоресценции проводился без предварительного гидролиза твердой пробы. Количественный анализ проводился с предварительным гидролизом твердой пробы.

Такое принципиальное различие в методиках качественного и количественного анализа обусловлено большим временем нахождения образца в камере прибора в случае количественного анализа, и вследствие этого – большим риском повреждения детектора парами трифторида брома и частицами тетрафторобромата бария в случае отсутствия стадии предварительного гидролиза пробы.

Для анализа использовался энерго-дисперсионный рентгено-флюоресцентный спектрометр ARL QUANT'X (ThermoFisher Scientific, США), оснащенный Si(Li) полупроводниковым детектором, охлаждаемым с помощью элемента Пельтье.

Измерения проводились в 2 стадии с различным напряжением и током на рентгеновской трубке для получения $K\alpha$ и $K\beta$ линий бария и брома с наилучшей интенсивностью и разрешением. В случае определения и регистрации пиков бария использовался Cu-thick фильтр для регистрации импульсов, напряжение на рентгеновской трубке составляло 50кВ при токе 0,3 мА. Для определения и регистрации брома использовался Pd-thick фильтр, напряжение на рентгеновской

трубке составляло 28 кВ при силе тока 0,1 мА. Контроль силы тока осуществлялся автоматически во избежание повреждения рентгеновской трубки. Во всех случаях количественного анализа время измерения было эквивалентно 120 секундам времени активной работы детектора при значении времени простоя в 50% для каждой стадии съемки.

В случае качественного анализа время измерения было эквивалентно 15 секундам времени активной работы детектора при значении времени простоя в 15-60% для каждой стадии съемки. Регистрация спектра проводилась в 6 стадий, с постепенным увеличением напряжения на рентгеновской трубке от 4 кВ до 50кВ с автоматическим контролем величины электрического тока на трубке.

Во всех экспериментах образцы находились в специальных тефлоновых контейнерах, покрытых рентгено-прозрачной майларовой пленкой типа Prolene® Film (Chemplex, США).

Количественный анализ аммиачного гидролизата на содержание бария и брома проводился с аналогичным набором инструкций и инструментальных параметров для $K\alpha$ и $K\beta$ линий бария и брома. Результаты количественного анализа получаемого соединения представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. – Результаты количественного анализа $Ba(BrF_4)_2$

Элемент	Теоретическое содержание	Практическое содержание	
		Химический анализ	Рентгено-флуоресцентный анализ
		масс. %	масс. %
Ba	30,5	$31\pm 0,05$	31 ± 3
Br	35,6	$35,5\pm 0,05$	35 ± 2
F	33,9	$34\pm 0,02$	–

Из таблицы 3.5 видно, что состав получаемого соединения соответствует стехиометрии соединения $Ba(BrF_4)$.

В случае проведения процесса синтеза $Ba(BrF_4)_2$ на воздухе (вне атмосферы

сухого бокса) со стандартным содержанием влаги на уровне 40 – 60 % количественный анализ с использованием обоих методов показывает некоторый избыток фтора и бария, что может быть связано с образованием $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 \cdot n\text{BaF}_2$, где $n \ll 1$. Содержание избыточного фторида бария может объясняться частичным гидролизом образца влагой воздуха.

Спектр рентгеновской флуоресценции $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ представлен на рисунке 3.2.

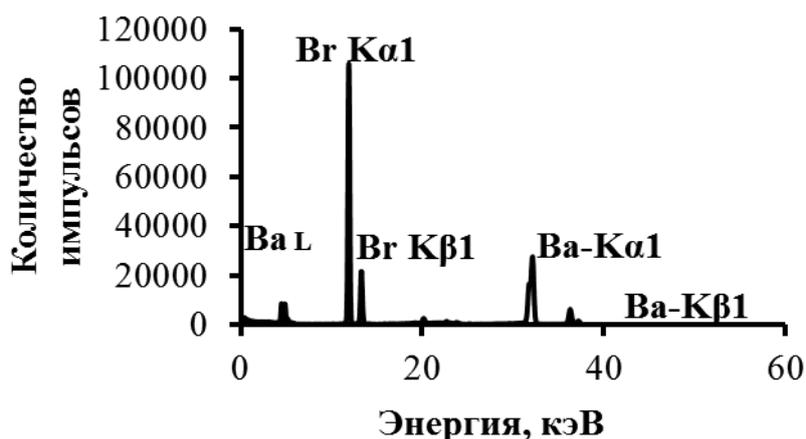


Рис. 3.2. Спектр рентгеновской флуоресценции $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

На спектре найдены характеристические линии бария ($L\alpha=4,51$ кэВ, $L\beta=4,91$ кэВ, $K\alpha_1=31,89$ кэВ, $K\alpha_2=32,15$ кэВ, $K\beta_1=36,35$ кэВ, $K\beta_2=37,21$ кэВ) и брома ($K\alpha=11,92$ кэВ, $K\beta=13,29$ кэВ). Также на спектре обнаружены характеристические пики родия ($K\alpha=20,15$ кэВ, $K\beta_1=22,69$ кэВ, $K\beta_2=23,31$ кэВ), что объясняется использованием родиевого анода в рентгеновской трубке. Отсутствие характеристических линий других элементов на спектре, в том числе ожидаемых примесей – Ni, Cu, являющихся конструкционными материалами в синтезе BrF_3 , говорит о высокой чистоте получаемого продукта.

В ходе проведенных изысканий показана принципиальная возможность применения энерго-дисперсионного рентгено-флуоресцентного анализа для определения бария и брома в составе гидролизата тетрафторобромата бария. Погрешность их определения в составе гидролизата тетрафторобромата бария составляет ~3%. Вместе с тем, главным достоинством предлагаемого метода является его экспрессность, в отличие от классических методов химического анализа.

Провести полный количественный анализ $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с применением энерго-

дисперсионной рентгеновской флюоресценции не представляется возможным ввиду аппаратных ограничений прибора при определении фтора. В то же время с помощью этого экспрессного метода в $Ba(BrF_4)_2$ наряду с барием и бромом может быть качественно определено наличие различных примесей.

3.3. Экспериментальное определение энтальпии образования и теплоемкости тетрафторобромата бария; уточнение термодинамических характеристик процесса синтеза

Для экспериментального определения энтальпии образования тетрафторобромата бария нами использовался метод изотермической калориметрии, описанный в [136]. Для минимизации ошибки при определении теплового эффекта, которая может быть допущена ввиду несовершенства аппаратного оформления, нами использовались 2 калориметра различного объема. При сходимости полученных результатов мы можем быть уверены, что полученное значение является верным. Параметры калориметров представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Параметры калориметрических установок

Параметр	Калориметр 1	Калориметр 2
Масса, г	1961,3	25,7
Материал	Фторопласт-4	Фторопласт-4
Объем реактора, л	1,5	0,15
Теплоемкость, дж/(г·град)	1,04	1,04

Тепло, выделяющееся в ходе рассматриваемой реакции, расходуется на следующие составляющие: нагрев реагентов до температуры кипения фреона-113 (47,5 °С), нагрев калориметра и фреона-113, испарение фреона-113 и тепловые потери в окружающую среду. Таким образом, калориметр, применяемый для определения теплоты образования тетрафторобромата бария, относится к диатермически-изотермическому типу. Для учета возможных тепловых потерь калориметров в окружающую среду были найдены тепловые константы обоих

калориметров в аналогичных проведению эксперимента условиях ($T_{\text{нач}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кон}}=T_{\text{к.ф-113}}=47,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

В качестве эталонной реакции была выбрана реакция взаимодействия оксида кальция(II) с серной кислотой, которая является подобной гетерогенной системой по отношению к системе фторид бария – трифторид брома.

Реакция взаимодействия оксида кальция и серной кислоты, используемая для определения постоянной калориметра, представлена ниже:



Значения постоянной калориметров по результатам 20 серий экспериментов составили $161,3 \pm 0,2$ и $3,9 \pm 0,1$ кДж для первого и второго калориметров соответственно.

Для определения энтальпии образования тетрафторобромата бария в каждом из калориметров было проведено 20 параллельных экспериментов. Значение энтальпии образования, полученное в 1-м калориметре, составило 2305 ± 4 кДж/моль, во втором – 2258 ± 7 кДж/моль. Различие полученных величин составляет менее 3%, что позволяет судить о правильности градуировки калориметров и о достоверности полученной величины энтальпии образования тетрафторобромата бария. Среднее значение энтальпии образования тетрафторобромата бария составляет:

$$\Delta H_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2}^{\text{ср.}} = (\Delta H_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2}^{(1)} + \Delta H_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2}^{(2)}) / 2 = -2280 \pm 9 \text{ кДж / моль} \quad (3.16)$$

Определение значения теплоемкости C_p $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, необходимого для уточненного термодинамического расчета процесса его синтеза с использованием жидкого трифторида брома, проводилось по методике, описанной в [137]. Для этого навеска тетрафторобромата бария массой 3 г помещалась в тонкостенную тефлоновую пробирку. В геометрический центр навески помещалась предварительно откалиброванная термопара ТХА таким образом, что бы исключить ее соприкосновение со стенками пробирки. Сама пробирка помещалась в контейнер, погруженный в жидкостный криостат с температурой внутри камеры $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве холодного теплоносителя в криостате использовался изопропиловый спирт.

По достижении температурного равновесия между образцом и теплоносителем криостата пробирка с образцом переносилась в термостатированный стеклянный сосуд с мешалкой, содержащий 30 мл дистиллированной воды при 25 °С. Температуры воды в сосуде и образца $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ регистрировались в режиме реального времени на ПК.

После установления температурного равновесия теплоемкость тетрафторобромата бария рассчитывалась исходя из того, что теплота, принятая тетрафтороброматом бария Q_1 , равна теплоте, отданной водой Q_2 : $Q_1 = Q_2$.

Для определения постоянной калориметра использовали вещество с заранее известной теплоемкостью – BaF_2 квалификации ЧДА.

Отсюда:

$$(n_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2} \cdot C_p \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 + K_1) \cdot \Delta T_1 = (n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_p \text{H}_2\text{O} + K_2) \cdot \Delta T_2, \quad (3.17)$$

или

$$C_p \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 = [(n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_p \text{H}_2\text{O} + K_2) \cdot \Delta T_2 / \Delta T_1 - K_1] / n_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2}, \quad (3.18)$$

где $C_p \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ – теплоёмкость тетрафторобромата бария, Дж/(моль·К);

$C_p \text{H}_2\text{O}$ – теплоёмкость воды, Дж/(моль·К);

$n_{\text{H}_2\text{O}}$ – количество вещества воды в термостате, моль;

n_{MeBrF_4} – количество вещества тетрафторобромата бария, моль;

ΔT_1 – падение температуры в тефлоновой пробирке, К;

ΔT_2 – рост температуры в термостате, К;

K_1 – постоянная термостата, Дж/К;

K_2 – постоянная тефлоновой пробирки, Дж/К.

Полученное значение теплоемкости $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ после по результатам 20 последовательных экспериментов составило 516 ± 10 Дж/(моль·К). С учетом этого уточненное значение энтропии тетрафторобромата бария составило 238 Дж/(моль·К).

С использованием полученного значения энтальпии, теплоемкости и энтропии образования тетрафторобромата бария проведем уточненные расчеты величин энергии Гиббса и константы равновесия реакций при различных температурах. Значения уточненной энергии Гиббса приведены в таблице 3.5 и

представлены на рисунке 3.3.

Таблица 3.5 – Изменение энергии Гиббса реакций (3.10)-(3.12) при различных температурах

№	Реакция	ΔG° , кДж/моль					
		293,0	313,0	333,0	353,0	373,0	393,0
1	$\text{BaF}_2 + \text{BrF}_3 = \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	-427,4	-424,1	-420,7	-417,4	-414,1	-410,6
2	$\text{BaF}_2 + \text{HF} = \text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$	-135,1	-132,8	-130,4	-127,9	-125,5	-123,1
3	$\text{BaF}_2 \cdot \text{HF} + \text{BrF}_3 = \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 + \text{HF}$	-292,2	-291,3	-290,4	-289,4	-288,5	-287,6

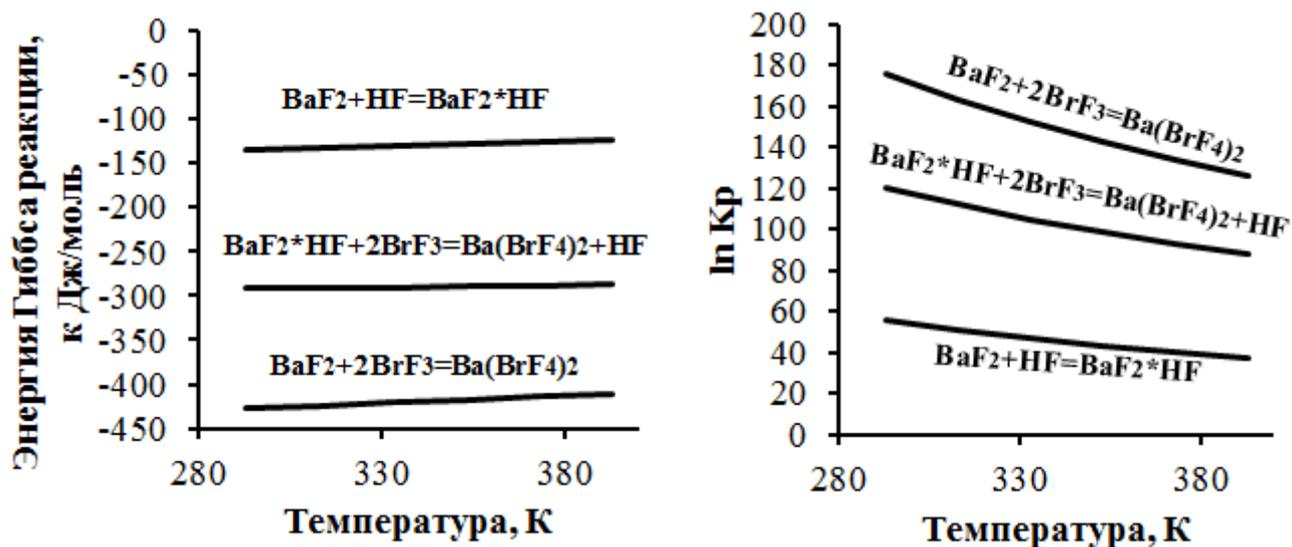


Рис. 3.3. Зависимость энергии Гиббса и константы равновесия от температуры для реакций (3.10)-(3.12) с учетом уточненных характеристик $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Полученные значения энергии Гиббса говорят о термодинамической возможности протекания реакций (3.10)-(3.12) и подтверждают правильность найденных значений энтальпии образования, теплоемкости и энтропии тетрафторобромата бария. Наличие в системе фторида водорода не является фактором, препятствующим синтезу $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ из BaF_2 и жидкого BrF_3 : трифторид брома вытесняет фторооводород из комплексного соединения.

3.4. Определение истинной и насыпной плотности тетрафторобромата бария

Определение истинной плотности тетрафторобромата бария проводилось по методике, описанной в [108]. Для этого использовался пикнометр высокой точности объемом 5мл, заполненный фреоном-113, инертным к трифториду брома и его производным.

Навеска $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ массой $m_1=0,2$ г помещалась в пустой, предварительно взвешенный, калориметр массой m_2 , после чего в калориметр наливали ~2 мл фреона-113 и помещали в ультразвуковую ванну для наиболее полного диспергирования частиц $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Затем пикнометр вакуумировали для удаления следов воздуха из пор образца; эти меры необходимы для повышения точности измерения и снижения систематических и случайных погрешностей.

После завершения описанных выше стадий в пикнометр доливали фреон-113 до метки 5мл и снова взвешивали для определения общей массы системы m_3 . Истинная плотность тетрафторобромата бария рассчитывалась по формуле:

$$\rho_{\text{MeBrF}_4} = \frac{m_1}{5 \text{ мл} - [(m_3 - m_2 - m_1) / \rho_{\text{фреона}}]}, \quad (3.19)$$

где m_1 – масса навески тетрафторобромата бария;

m_2 – масса калориметра;

m_3 – общая масса системы;

$\rho_{\text{фреона}}$ – плотность фреона-113, определённая в калибровочном эксперименте;

5 мл – объём пикнометра.

Найденное пикнометрически значение истинной плотности $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ составило $3,93 \pm 0,02$ г/см³ по результатам 20 экспериментов.

Определение насыпной плотности тетрафторобромата бария проводилось по методике согласно ГОСТ 19440-94 [138]. Для проведения эксперимента использовался мерный сосуд объемом 50 см³. Наполнение производилось с использованием воронки с диаметром отверстия 3мм до момента начала рассыпания образца через края сосуда.

Далее с помощью аналитических весов определяли массу

тетрафторобромата бария, находящегося в сосуде, и по отношению объема сосуда к найденной плотности определяли насыпную плотность $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. По результатам 20 экспериментов значение насыпной плотности тетрафторобромата бария составило $1,34 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$.

3.5. Изучение кинетических закономерностей взаимодействия BaF_2 и жидкого BrF_3

Определение кажущейся энергии активации для рассматриваемого процесса взаимодействия фторида бария и трифторида брома возможно принципиально тремя способами: через экспериментально определенные значения константы скорости реакции, по скорости подачи реагирующих веществ и без вычисления константы скорости реакции.

Реакция (3.10) протекает с высокой агрессивностью, поэтому определение константы ее скорости с достаточной точностью не представлялось возможным. По этой причине для определения кажущейся энергии активации процесса использовался косвенный метод с определением времен полупревращения [139].

Метод полупревращения заключается в определении времен t_1 и t_2 , соответствующих началу и концу реакции соответственно. В рассматриваемом случае мы зададимся глубиной протекания реакции в 50%. Таким образом, выражение для соотношения скоростей реакции выглядит следующим образом:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{dc/dt_1}{dc/dt_2} = \frac{dt_2}{dt_1} \quad (3.20)$$

Принимая во внимание закон действующим масс и то, что энергия активации в узком температурном интервале порядка $30 \text{ }^\circ\text{C}$ изменяется на незначительную величину, выражение для энергии активации имеет вид:

$$E_a = R \cdot \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{t_1}{t_2} \right) \quad (3.21)$$

Для определения времени полупревращения фторида бария при различных

температурах использовались навески 10г трифторида брома и навески фторида бария массой $0,1 \pm 0,001$ г. Важно отметить, что фреон-113 в данном случае не использовался.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Навеску трифторида брома помещали в пробирку из прозрачного фторопласта и термостатируют в песчаной бане до достижения необходимой температуры.

Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-копелевой термопары закрытого исполнения, непосредственно погруженной зоной горячего спая в трифторид брома.

Навеска фторида бария так же термостатируется с помощью песчаной бани до достижения заданной температуры.

При добавлении фторида бария в трифторид брома начинает протекать экзотермическая реакция их взаимодействия. Регистрация температуры происходит со скоростью 10 измерений в секунду и точностью $\pm 0,1$ °С.

Время полупревращения фторида бария определялось от момента добавления навески BaF_2 в трифторид брома до середины кривой роста температуры. По экспериментальным данным была построена графическая зависимость в координатах $\ln \frac{1}{\tau_a} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, где T – температура термостатирования (К), τ_a – время полупревращения.

Значение кажущейся энергии активации определяется по тангенсу угла наклона полученной прямой. Для этого используется уравнение:

$$E_a = -2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \varphi, \quad (3.22)$$

где E_a – кажущаяся энергия активации,

R – универсальная газовая постоянная,

$\operatorname{tg} \varphi$ – тангенс угла наклона прямой.

Найденное значение энергии активации составило $13,5 \pm 0,3$ кДж/моль по результатам 20 последовательных экспериментов.

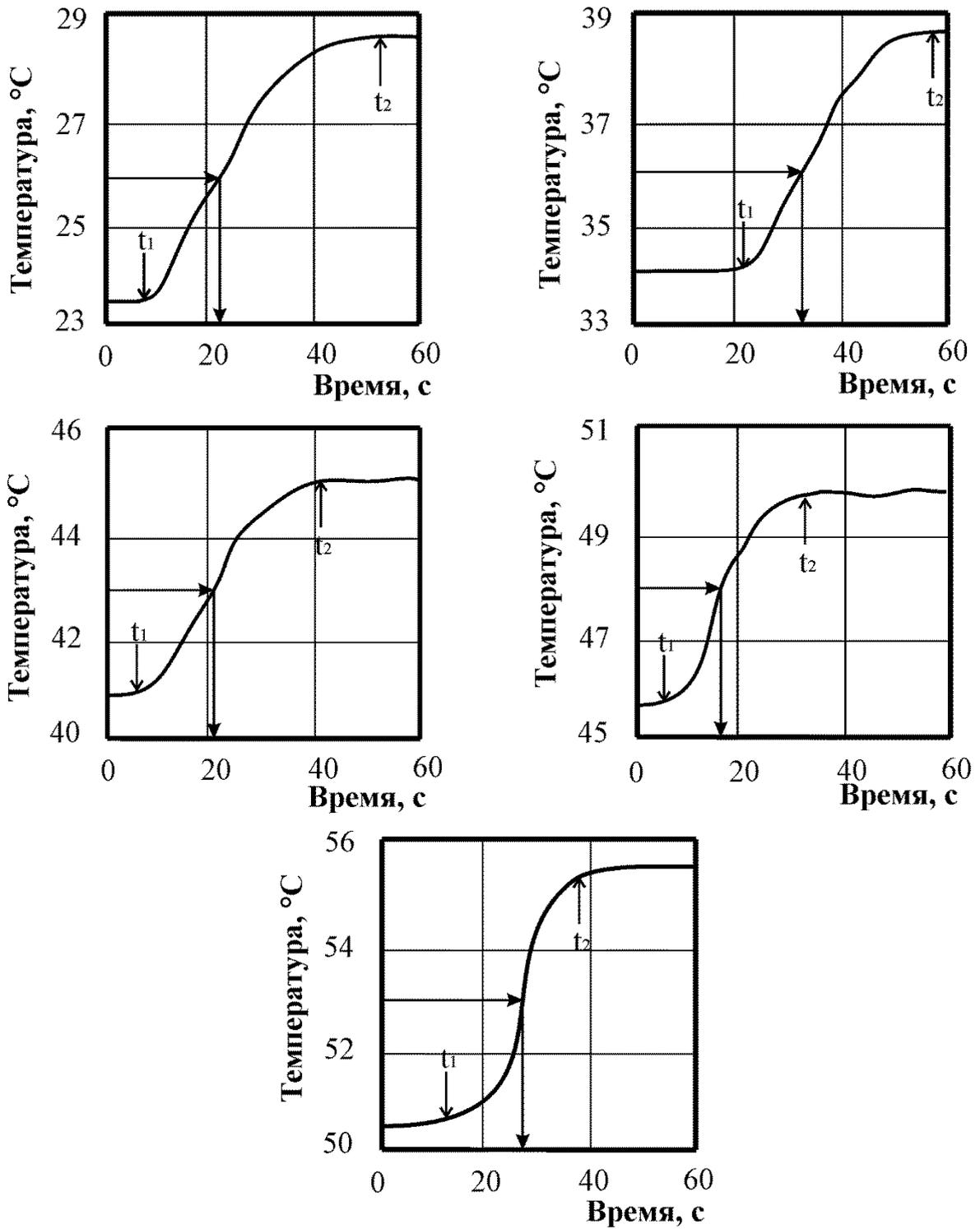


Рис. 3.4. Изменение температуры реакционной смеси во времени в ходе синтеза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ из BaF_2 и жидкого BrF_3 при различных начальных температурах системы

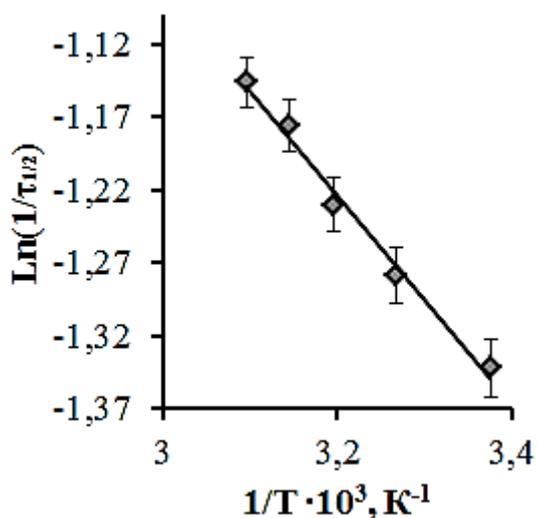


Рис. 3.5. Линеаризация кинетических данных процесса синтеза $Ba(BrF_4)_2$

Найденное значение энергии активации $13,5 \pm 0,3$ кДж/моль указывает на то, что процесс взаимодействия фторида бария и трифторида брома протекает во внешне-диффузионной области. Таким образом, для ускорения процесса реагирования важное значение имеет гранулометрический состав фторида бария (величина значения его удельной поверхности) и интенсивность массообмена в системе. Интенсивность массообмена в системе может быть увеличена за счет перемешивания, а величина удельной поверхности – за счет тонкого измельчения исходного фторида бария.

3.6. Кристаллографические исследования структуры тетрафторобромата бария

В настоящем разделе работы приведены описания и результаты исследований по определению кристаллической структуры тетрафторобромата бария, сведения о которой на сегодняшний момент отсутствуют в кристаллографических базах данных. Сведения о структуре и параметрах кристаллической решетки рассматриваемого соединения являются весьма важными в аспекте интерпретации его физико-химических и химических свойств.

3.6.1. Определение кристаллической структуры тетрафторобромата бария

К настоящему времени в рамках кристаллографических исследований подобных соединений для тетрафтороброматов щелочных металлов обоснована форма аниона $[\text{BrF}_4]^-$ [112], а также определены структуры ранее неизвестных CsBrF_4 и CsBr_2F_7 [109].

В то же время в литературном обзоре показано, что до сих пор не было попыток определить параметры кристаллической решетки для тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, в том числе для тетрафторобромата бария.

В настоящей работе для определения этих параметров использовались методы рентгеновской и нейтронной дифракции на поликристаллическом образце, а также методы ИК спектроскопии и комбинационного рассеяния в сочетании с приемами квантово-химического расчета.

Все работы в рамках упомянутых выше исследований проводились в лаборатории химии и технологии фтора Технического университета Мюнхена. $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ синтезировался по жидкофазной методике, описанной в разделе 2.2 настоящей работы по реакции:



Вещества смешивались в строго стехиометрических количествах для обеспечения наибольшей чистоты получаемого продукта. Контроль состава образца производился методами количественного химического и инструментального анализа по методикам [136, 140, 141], описанным в разделе 3.4 настоящей работы.

Подготовка образца проводилась в атмосфере осушенного аргона высшей степени чистоты (WestfalenAG, Германия) в герметичном перчаточном боксе (MBraun, Германия), работающем по принципу, описанному в [142]; эта процедура необходима для исключения влияния влаги воздуха на подготавливаемый образец.

Контроль содержания влаги в воздухе производился встроенным в бокс датчиком марки MB-MO-SE1 (MBraun, Германия). Для осуществления рентгенофазового анализа образца, представляющего собой поликристаллический тетрафторобромат бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, применялся дифрактометр Stadi-P (Stoe, Германия) с Ge-монохроматором и детектором Mythen1K, генерирующий $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с использованием программного комплекса WinXPow [128]. Съёмка образца, запаянного в капилляры Линдемана с внутренним диаметром 0,3 мм, проводилась в геометрии Дебая-Шерера в виде серии 4 последовательных экспериментов и общим временем экспозиции 16 часов. Шаг детектора составлял $0,15^\circ$, время сбора данных – 20 с.

Последующий полнопрофильный анализ полученной дифрактограммы проводился в программном комплексе Jana2006 [129] с использованием методов Ле Баля и Ритвельда. Полученная дифрактограмма представлена на рисунке 3.6.

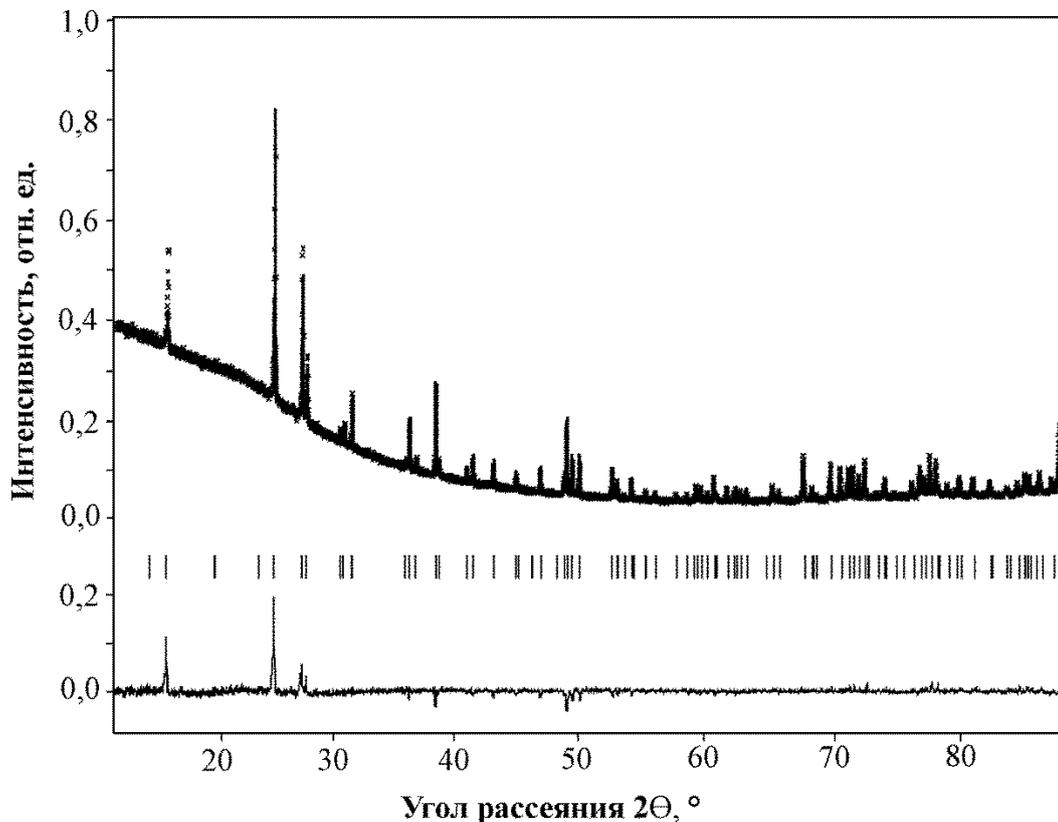


Рис. 3.6. Рентгеновская дифрактограмма поликристаллического $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Съёмка при 300 K; расчётная аппроксимация показана сплошной линией, дифференциальная кривая показана в нижней части; рассчитанные положения рефлексов отмечены штрихами.

Индексирование полученной дифрактограммы дало решение в тетрагональной установке со следующими параметрами кристаллической решетки: $a = b = 9,65081(11) \text{ \AA}$, $c = 8,03453(13) \text{ \AA}$, $V = 748,32(2) \text{ \AA}^3$. В качестве наиболее вероятной пространственной группы была выбрана объемно-центрированная тетрагональная группа $I\bar{4}$. С учетом приведенных выше параметров элементарной кристаллической ячейки становится возможным рассчитать число структурных единиц Z . Расчет проводили по формуле:

$$Z = \frac{V \cdot N_A \cdot \rho}{M} \quad (3.23)$$

где V – объём элементарной ячейки;

N_A – число Авогадро;

ρ – плотность;

M – молярная масса.

Расчет числа Z для тетрафторобромата бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ выглядит следующим образом:

$$Z = \frac{748,32 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 3,93 \cdot 10^6 \text{ г} / \text{м}^3}{449 \text{ г} / \text{моль}} = 3,94 \quad (3.24)$$

При округлении до ближайшего целого значения получаем, что на одну элементарную ячейку приходится 4 формульных единицы $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Необходимо отметить, что тип и параметры решетки исследуемого соединения во многом подобны $\text{Ba}(\text{AuF}_4)_2$ [143]. Известно, что тетрафтороброматы щелочных металлов изоструктурны соответствующим тетрафторауратам [144]; таким образом, можно предположить что $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и $\text{Ba}(\text{AuF}_4)_2$ являются изоструктурными соединениями. Исходя из этого, атомные позиции октофтородиаурата бария были использованы в качестве опорных значений при расчете структуры $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ в пространственной группе $I\bar{4}$ по методу Ритвельда с использованием поправки Берара в программном комплексе JANA2006. Однако вследствие того, что легкие атомы фтора вносят небольшой вклад в формирование аналитического сигнала рентгеновской дифракции, для

большей точности определения их позиций был использован метод нейтронской дифракции на поликристаллическом образце. Для проведения эксперимента использовались ванадиевые ампулы диаметром 14 мм и высотой 40 мм. Ампулы герметизировались с использованием индиевой прокладки по типу шип-паз. Эксперимент проводился с использованием нейтронского дифрактометра SPODI ($\lambda = 1,5484 \text{ \AA}$) на атомном реакторе FRM II (Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz, Германия, г. Мюнхен). Температура измерения составила 300 К при времени экспозиции 2 ч.

Нейтронская дифрактограмма и кристаллографические данные $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ приведены в таблице 3.6 и на рисунке 3.7. Следует отметить, что расхождение между теоретической и экспериментальной дифрактограммой минимально, это позволяет считать тетрафторобромат и тетрафтороаурат бария являются изоструктурными соединениями по аналогии с MeBrF_4 и MeAuF_4 , где Me – щелочной металл.

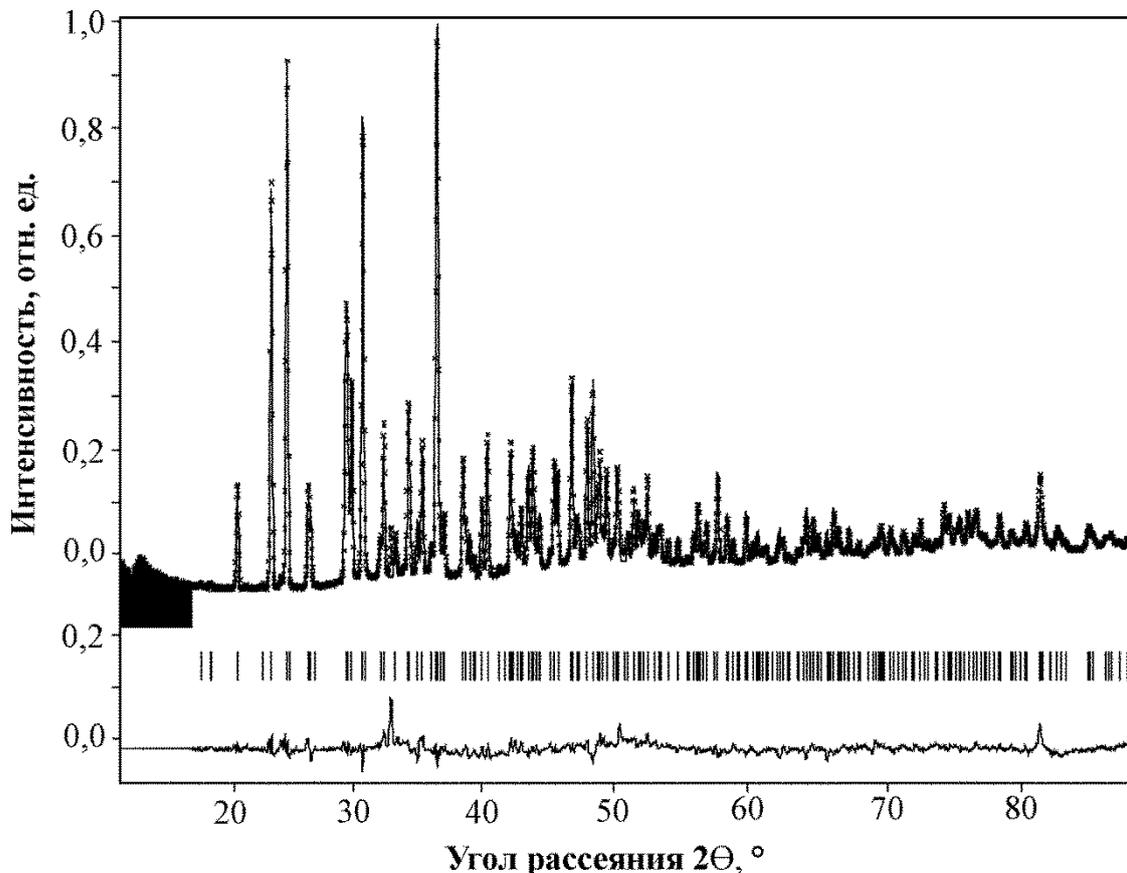


Рис. 3.7. Нейтронская дифрактограмма поликристаллического $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Съёмка при 300 К; расчётная аппроксимация показана сплошной линией, дифференциальная кривая показана в нижней части; рассчитанные положения рефлексов отмечены штрихами.

Таблица 3.6 – Кристаллографические данные $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Наименование параметра	Общие параметры	Рентгеновская дифракция	Нейтроновская дифракция
Соединение	$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	–	–
Общая формула	BaBr_2F_8	–	–
Цвет и внешний вид	Бесцветный порошок	–	–
Молярная масса, г/моль	449	–	–
Сингония	Тетрагональная	–	–
Пространственная группа	$I\bar{4}$	–	–
a, Å	9,65081(11)	–	–
b, Å	9,65081(11)	–	–
c, Å	8,03453(13)	–	–
Объем ячейки, Å ³	748,32(2)	–	–
Число формульных единиц Z	4	–	–
Плотность истинная теоретическая, г/см ³	3,98	–	–
Плотность истинная пикнометрическая, г/см ³	3,93	–	–
Тип и длина волны излучения в эксперименте, Å	–	Cu-K _{α1} , 1,54051	Пучок нейтронов, 1,5484
Температура эксперимента, К	–	300	300
R _p , wR _p	–	0,036; 0,055	0,0381; 0,0511
R(F ²), wR _p (F ²)	–	0,0921; 0,118	0,0641; 0,776
S (все данные)	–	3,69	
Количество рефлексов, инструментальные параметры, ограничения	–	5320, 50, 0, 0	3020, 50, 0, 0
Интервал 2θ в эксперименте (мин., макс., шаг)	–	10; 89,785; 0,015	0,950; 151,9; 0,05
Интервал 2θ в расчете (мин., макс.)	–	10; 89,785;	11,8; 151,9
(Δσ) _{max}	–	0,015	

Проведенные эксперименты по нейтроновской и рентгеновской дифракции позволили рассчитать положение атомов бария, брома и фтора с учетом их температурных колебаний в анизотропном приближении. В результате необходимых расчетов были смоделированы асимметричный элемент и элементарная ячейка тетрафторобромата бария, представленные на рисунке 3.8 и рисунке 3.9 соответственно.

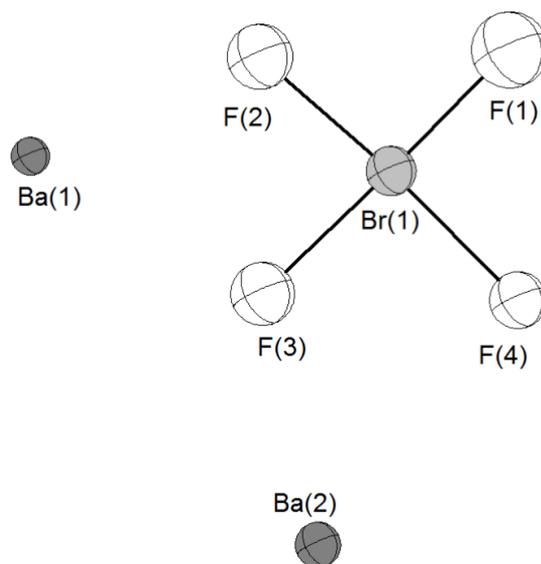


Рис. 3.8. Ассиметричный элемент ячейки Ba(BrF₄)₂

Анализ асимметричного элемента ячейки Ba(BrF₄)₂ показал, что длины связей в плоском анионе BrF₄⁻ находятся в интервале 1,8006(4) – 1,9351(2) Å. Полученные величины согласуются с данными [117] для тетрафторобромата цезия CsBrF₄ (1,94(4) – 1,97(4) Å), рубидия RbBrF₄ (1,888(9) Å) [145] и калия KBrF₄ (1,890(3) Å) [146]. В то же время следует обратить внимание на разброс полученных значений длин связи Br–F для Ba(BrF₄)₂ в 0,1 Å.

Здесь необходимо отметить, что количество атомов в элементарной ячейке Ba(BrF₄)₂ превышает соответствующее значение для элементарных ячеек тетрафтороброматов щелочных металлов в 1,83 раза.

Величины углов F–Br–F соответствуют либо незначительно отличаются от 90 ° вследствие влияния электростатического поля кристалла. Таким образом, все атомы фтора и атом брома, принадлежащие одному иону [BrF₄]⁻, лежат в одной плоскости.

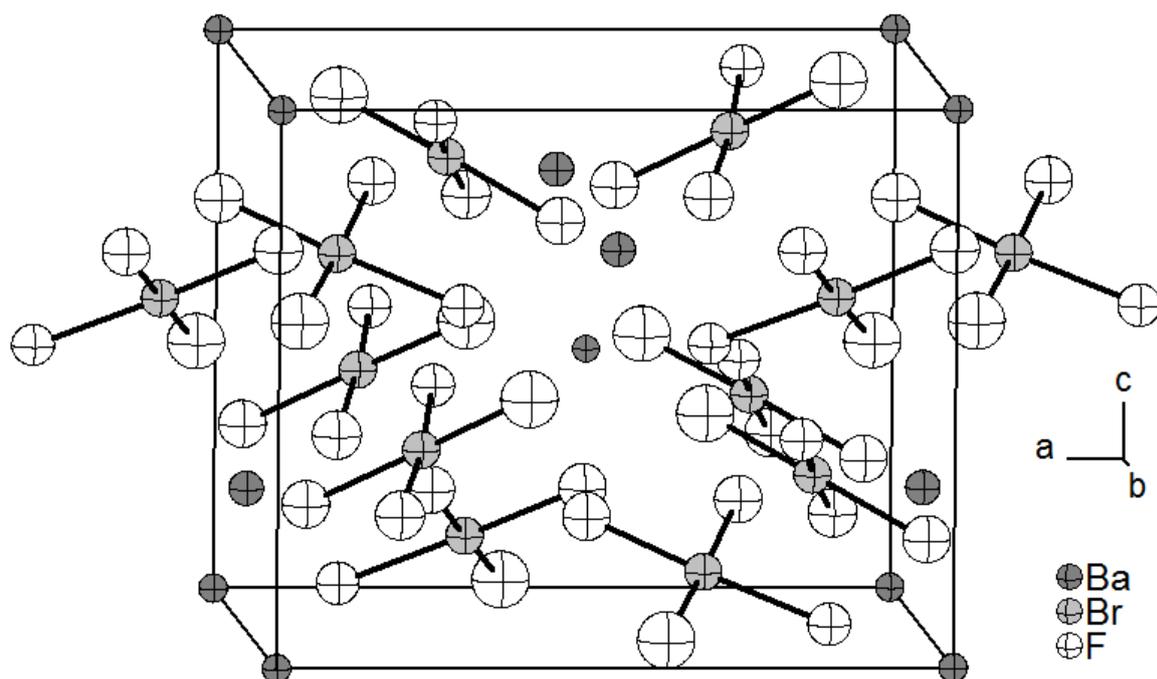


Рис. 3.9. Элементарная ячейка $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

3.6.2. Квантовохимический расчет структуры $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Ввиду того, что структура тетрафторобромата бария была определена с использованием данных дифракции на поликристаллическом образце, то для подтверждения полученных результатов в настоящей работе проведен квантовохимический расчет структуры тетрафторобромата бария, а также получены ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния рассматриваемого соединения.

Регистрация ИК спектра производилась с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker Alpha (Bruker, Германия), оснащенного приставкой ATR. Спектр комбинационного рассеяния регистрировался с использованием спектрометра Vertex 80 MultiRam, оснащенного твердотельным Nd:YAG лазером ($\lambda=1064$ нм). Дальнейшая обработка полученных спектров производилась в программном комплексе OPUS. Полученные данные представлены на рисунке 3.10 и на рисунке 3.11.

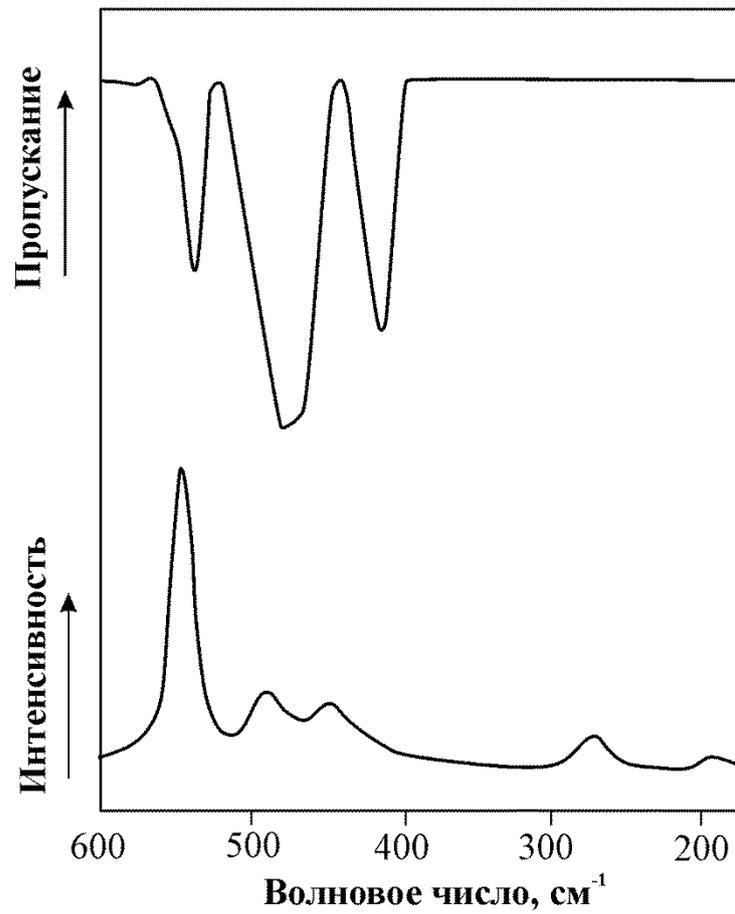


Рис. 3.10. ИК-спектр (сверху) и спектр комбинационного рассеяния (снизу)

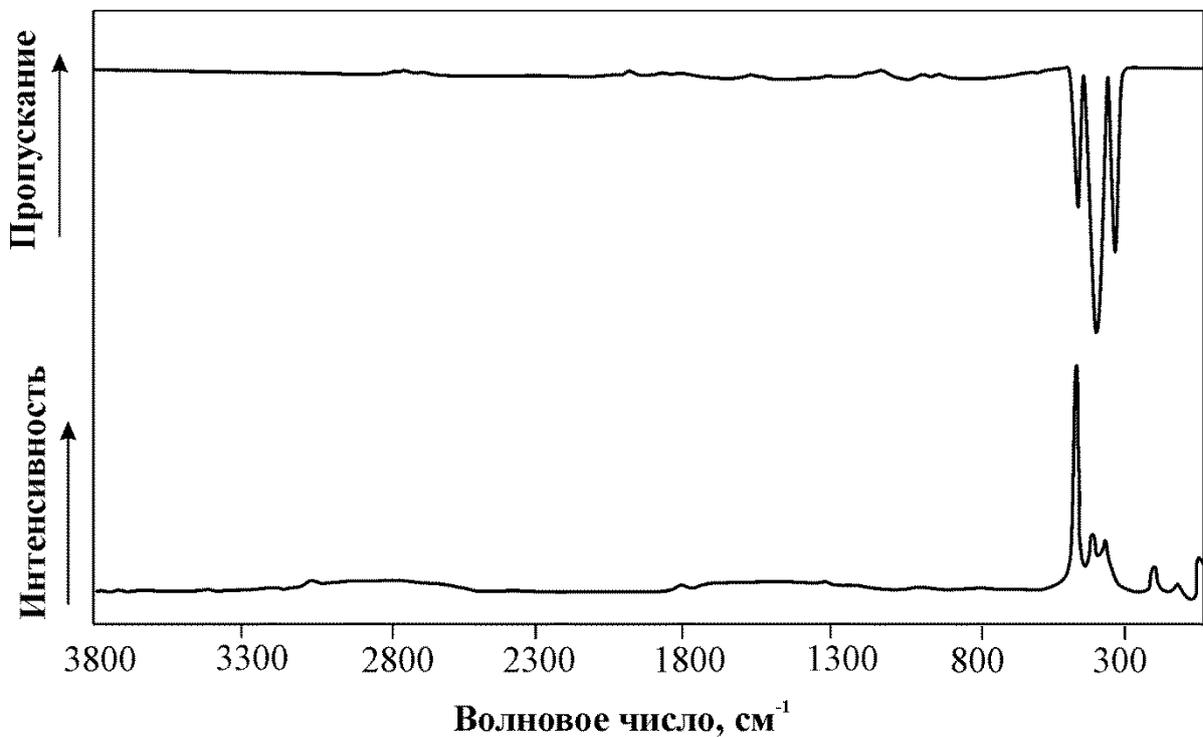


Рис. 3.11. Полномасштабный ИК-спектр (сверху) и спектр комбинационного рассеяния (снизу) $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Для сопоставления пиков на экспериментальных спектрах ИК и комбинационного рассеяния с характером колебаний атомов внутри кристаллической решетки $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ одним из важных моментов является нахождение равновесных координат атомов бария, брома и фтора и последующее моделирование соответствующих спектров.

Первым этапом расчетов стал поиск равновесного положения атомов в элементарной ячейке на основании экспериментально полученных координат атомов. Все расчеты проводились в программном комплексе CRYSTAL14 [147, 148] в рамках теории функционала плотности (DFT) с суммарным набором инструкций DFT-PBE0/SVP.

В результате вычислений координаты атомов и константы кристаллической решетки были оптимизированы с использованием гибридного метода функционала плотности PBE0 с использованием 80% результатов метода DFT и 20% по методу HARTREE-FOCK. Для разбиения зоны Бриллюэна использовалась смещенная сетка Монхорста-Пака $6 \times 6 \times 6$. Для описания атомов фтора, брома и бария были использованы базисные наборы с расщепленной валентностью и поляризацией.

Для моделирования спектра комбинационного рассеяния тетрафторобромата бария были использованы координаты атомов элементарной кристаллической ячейки $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ после релаксации, полученные путем расчета по методике, описанной выше. Затем для оценки наличия в кристаллической решетке устойчивых колебаний атомов и последующей их интерпретации один из атомов кристаллической решетки выводился из состояния равновесия для последующей регистрации упомянутых колебаний. Распределение колебаний атомов в поликристаллическом образце представлено в виде фононной дисперсии на рисунке 3.12.

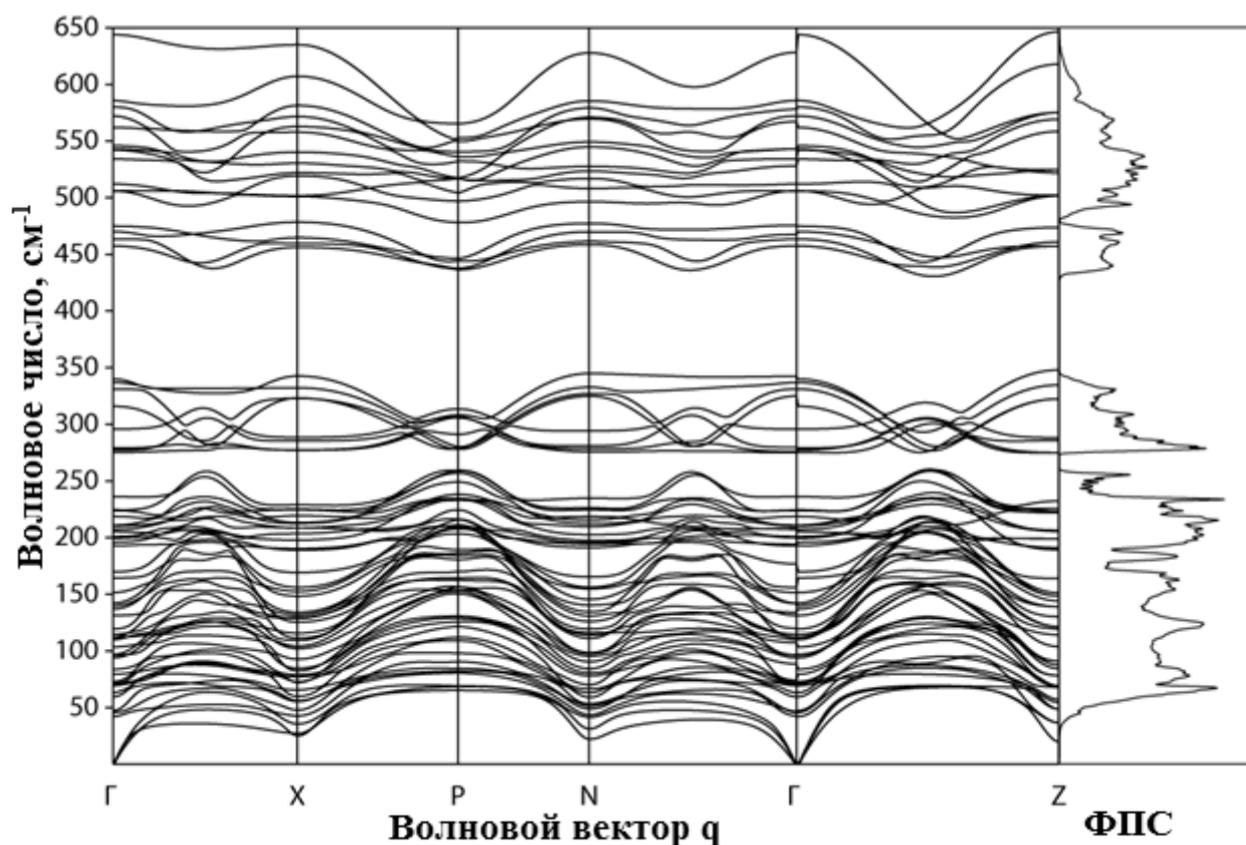


Рис. 3.12. Фононная дисперсия и фононная плотность состояний $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Фононная дисперсия и фононная плотность состояний были смоделированы в рамках гибридного метода функционала плотности PBE0/SVP. Силовые константы были определены с помощью метода супер-ячейки ($2 \times 2 \times 2$, $a=b=c=15.63035 \text{ \AA}$); после этого фононные полосы были получены с использованием преобразования Фурье для более плотного набора точек. Так как тетрафторобромат бария является полярным соединением, в расчетах было принято во внимание электростатическое влияние атомов с использованием подхода смешанного пространства, предложенного в [149].

Полученная фононная дисперсия показала, что мнимые фононные колебания, свидетельствующие о неточностях в предложенной структуре, отсутствуют.

Теоретический спектр комбинационного рассеяния $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ представлен на рисунке 3.13

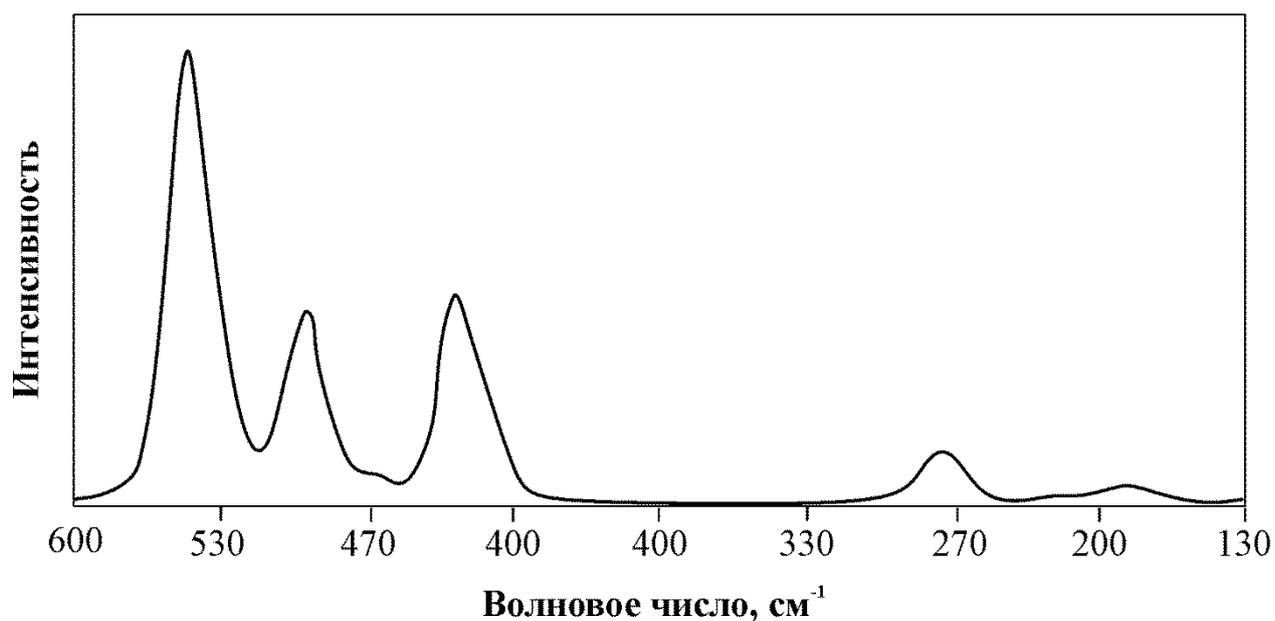


Рис. 3.13 Теоретический спектр комбинационного рассеяния $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Перечень пиков спектров ИК и комбинационного рассеяния (КР), полученных экспериментальным и теоретическим путем, представлен в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Сравнительная таблица экспериментальных данных ИК- и КР-спектроскопии $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Пики ИК, см^{-1}	Пики КР _{эксп.} , см^{-1}	Пики КР _{теор.} , см^{-1}	Симметрия колебания по отношению к точечной группе D_{4h}	Тип валентных колебаний
546 s	549 (10,0)	555 (10,0)	A_{1g}	Симметричное BrF_4
485 vs	491 (2,3)	509 (4,3)	E_u	Антисимметричное BrF_4
416 s	450 (2,0)	452 (4,7)	B_{2g}	Антисимметричное BrF_4
	273 (1,6)	266 (1,3)	B_{1g}	Ножничное F
	195 (0,3)	196 (0,4)	B_{1u}	Маятниковое и крутильное F

Как видно из представленной таблицы, характеристические пики экспериментально полученного спектра комбинационного рассеяния $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ согласуются с соответствующими значениями теоретического спектра КР и ИК,

что подтверждает правильность определения структуры кристаллической решетки тетрафторобромата бария в проведенных исследованиях.

Отсутствие колебаний связи Br-O говорит о том, что образец, подвергнутый анализу, не подвергся гидролизу и представляет собой чистый $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Таким образом, тетрафторобромат бария имеет тетрагональную объёмно-центрированную кристаллическую решетку; некоторые характерные длины связей и валентные углы представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Длины связей и углы в ассиметричном элементе ячейки $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Атомы	Длины связей / Углы	Теоретические значения
Br(1)–F(1)	1,8006(4) Å	1,8683 Å
Br(1)–F(2)	1,8563(4) Å	1,8960 Å
Br(1)–F(3)	1,9013(4) Å	1,9312 Å
Br(1)–F(4)	1,9351(2) Å	1,9184 Å
Ba(1)–Br(1)	3,9643(2) Å	3,8970 Å
Ba(2)–Br(1)	4,0765(2) Å	4,0152 Å
F(1)–Br(1)–F(2)	93,052(2) °	92,717 °
F(2)–Br(1)–F(3)	85,145(2) °	85,493 °
F(3)–Br(1)–F(4)	90,022(1) °	89,864 °
F(4)–Br(1)–F(1)	91,776(1) °	91,941 °

Из таблицы 3.8 видно, что теоретические и экспериментальные значения хорошо согласуются между собой, что подтверждает правильность определения кристаллической структуры $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

3.7. Выводы к главе 3

В ходе проведенных исследований был определен ряд индивидуальных характеристик тетрафторобромата бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

1. Впервые экспериментально определены значения величин теплоемкости и энтальпии образования тетрафторобромата бария, а также с использованием экспериментально полученного значения $\Delta C_p^\circ_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2}$ рассчитана его энтропия:

$$\Delta C_p^\circ_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2} = 516,0 \pm 10 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2} = -2280,0 \pm 9 \text{ кДж/моль};$$

$$S^\circ(298)_{\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2} = 238 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

2. Термодинамический анализ взаимодействия BaF_2 и жидкого BrF_3 показал, что реакции, протекающие в рассматриваемом процессе, термодинамически разрешены температурном интервале от 293 до 393 К.
3. Изучены кинетические закономерности синтеза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ путем взаимодействием фторида бария и жидкого BrF_3 . Значение кажущейся энергии активации процесса составило $13,5 \pm 0,3$ кДж/моль. Температурный фактор оказывает отрицательное влияние на процесс синтеза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, следовательно, целесообразно проводить процесс при температурах, не превышающих комнатную.
4. Определены такие физико-механические свойства тетрафторобромата бария как теоретическая и насыпная плотаности. Значения этих величин составили $3,93 \pm 0,02$ и $1,34 \pm 0,06$ г/см³ соответственно.
5. Методами квантово-механических расчетов и кристаллографических изысканий впервые определен тип и параметры кристаллической решетки $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Установлено, что тетрафторобромат бария имеет тетрагональную объемоцентрированную кристаллическую решетку с параметрами : $a = b = 9,65081(11)$ Å, $c = 8,03453(13)$ Å, $V = 748,32(2)$ Å³. В узлах решетки находятся катионы Ba^{2+} , вокруг которых координируются плоско-квадратные анионы BrF_4^- . Полученные кристаллографические данные внесены в международную базу данных ICSD под номерами CSD-428086 и CSD-428087 для сведений, полученных методами рентгеновской и нейтронной дифракции на поликристаллическом образце соответственно.

Сведения о свойствах тетрафторобромата бария являются основой для изучения его химических свойств по отношению к органическим соединениям, а также для дальнейших технологических изысканий в рамках организации технологии его производства.

4. Исследование химических свойств тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к некоторым классам органических соединений

Как обсуждалось в литературном обзоре, трифторид брома обладает высокой реакционной способностью по отношению к некоторым органическим соединениям [71, 80-88]. В частности, BrF_3 проявляет высокую электрофильную активность, бродируя дезактивированные ароматические соединения, давая продукты сопряженного бромфторирования алкенов. Помимо этого, он также выступает источником нуклеофильного фторид-иона, способного замещать галогены в алифатических галоидорганических соединениях. Таким образом, BrF_3 мог бы быть перспективным реагентом для органического синтеза, но его широкому использованию мешает чрезмерная реакционная способность, приводящая, как правило, к неконтролируемым реакциям с низкой селективностью.

В литературе практически отсутствуют данные о химических свойствах и реакционной способности тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов при контакте с органическими соединениями (см. раздел 1.2.1). Первое упоминание о взаимодействии тетрафтороброматов калия и бария с органическими субстратами относится к 1948 году, когда Шарп и Эмелеус, впервые синтезировав эти соединения, оценили их реакционную способность по отношению к наиболее распространенным органическим растворителям [101, 115]. Показано, что с ацетоном, 1,4-диоксаном, диэтиловым эфиром, тетрафторобромат бария реагирует с воспламенением, но не реагирует с четыреххлористым углеродом. KBrF_4 в отличие от $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ не реагирует с упомянутыми соединениями. Этими скудными сведениями и исчерпываются известные химические свойства тетрафтороброматов в реакциях с органическими веществами.

Поэтому определение химических свойств и реакционной способности тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к

органическим веществам представляет значительный интерес для фундаментальной органической химии и является основной целью данного раздела диссертации. Кроме того, понимание природы химических реакций тетрафтороброматов с органическими веществами, позволит в перспективе создать новые реакции и реагенты органического синтеза.

Формально тетрафторброматы $M_n(\text{BrF}_4)_n$ можно рассматривать как комплексы MF и BrF_3 , из чего напрашивается предположение, что тетрафторброматы могут по своим свойствам быть сходными с BrF_3 . На этом основании в качестве органических веществ первоначально были выбраны те классы соединений, реакции которых с BrF_3 известны – ароматические углеводороды и соединения с двойной связью.

4.1. Химические свойства и реакционная способность тетрафтороброматов калия, рубидия, цезия и бария в реакциях с ароматическими соединениями

Еще в 1993 г. Розен и Лерман показали, что BrF_3 в присутствии молекулярного брома способен электрофильно бромировать нитробензол и ряд дезактивированных аренов (бензойные кислоты, бензонитрил, трифторметилбензол, хлорбензол) [80]. Выходы продуктов бромирования были высоки только для нитробензола и нитробензойных кислот (80-90%). Активированные арены (анизол, толуол, ацетанилид) в этих условиях дают сложные и неиндефицированные смеси продуктов фторирования. Авторы [80] предполагают, что истинным бромирующим реагентом выступает BrF , образующийся при взаимодействии BrF_3 и Br_2 .

Мы впервые исследовали реакции KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с нитробензолом. Процесс проводился в атмосфере сухого бокса в инертной атмосфере в реакторе из фторопласта-4 смешением избытка нитробензола в количестве 4 ммоль с 2 ммоль соответствующего тетрафторбромата при $-25\text{ }^\circ\text{C}$. Полученная смесь выдерживалась в течение 30 минут, извлекалась из криостата и постепенно нагревалась до комнатной температуры без доступа света при

перемешивании. После того, как температура реакционной смеси достигала комнатной, её нагревали до температуры 45 °С и перемешивали при этой температуре в течение 2 часов. Взаимодействие реагентов сопровождается изменением цвета органической фазы на буро-коричневый, выделением газообразных продуктов и разогревом реакционной массы. В газообразных продуктах был идентифицирован HF. Момент окончания реакции определяли по прекращению реагирования исходных тетрафторброматов с водой, что свидетельствовало о полной его конверсии. Ва(BrF₄)₂, в отличие от KBrF₄, RbBrF₄ и CsBrF₄, реагировал с нитробензолом в этих условиях с осмолением и обугливанием исходного органического субстрата, поэтому нитробензол разбавляли фреоном-113, инертным к фториду водорода и тетрафторобромату бария.

После окончания реакции полученный технический продукт промывался дистиллированной водой для удаления возможных непрореагировавших остатков тетрафторброматов и фильтровался от нерастворимого осадка на фильтре «белая лента». Далее полученную органическую фазу обрабатывали 10 % раствором нитрита натрия для удаления свободного брома и обрабатывали раствором CaCl₂ с концентрацией 0,7 г/мл для осаждения фторид-ионов F⁻ в виде нерастворимого осадка CaF₂. Полученная органическая фаза подвергалась дальнейшему анализу.

Продуктом реакции во всех случаях являлся *m*-бромнитробензол (БНБ), что доказано методами ГХ-МС, ЯМР ¹H, ¹³C и температурой плавления в сопоставлении с аутентичным соединением. Препаративные выходы БНБ при использовании Ва(BrF₄)₂ составляют 84%, KBrF₄ – 12%, RbBrF₄ – 14%, CsBrF₄ – 24%.

Таким образом, качественно химические свойства исследованных тетрафторброматов по отношению к нитробензолу оказываются сходными с системой BrF₃/Br₂ [80] – в обоих случаях имеет место электрофильное бромирование ароматического ядра. При этом использование Ва(BrF₄)₂ обеспечивает несколько более высокий препаративный выход БНБ.

Поскольку $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ показал наивысшую активность по сравнению с тетрафторброматами калия, рубидия и цезия, мы исследовали его в реакциях с другими аренами – *n*-нитротолуолом, толуолом и бензолом.

Оказалось, что *n*-нитротолуол реагирует с $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ подобно нитробензолу, образуя в результате электрофильного бромирования 2-бром-4-нитротолуол (БНТ) в качестве единственного продукта с выходом 87% (рисунок 4.1).

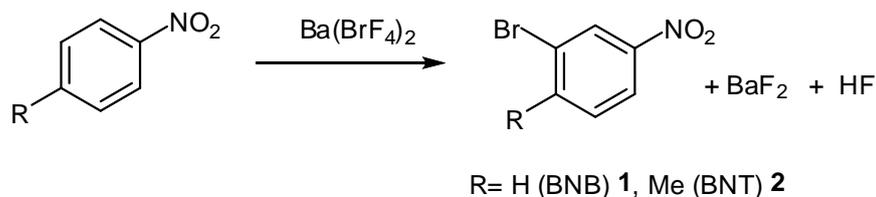
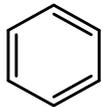
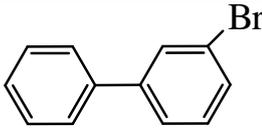
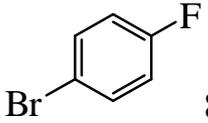
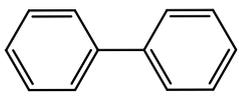
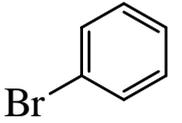
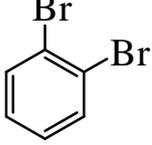
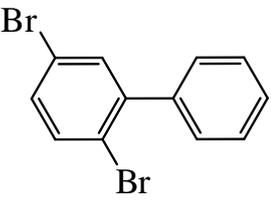
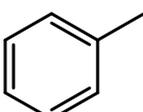
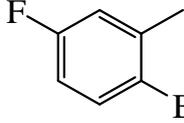
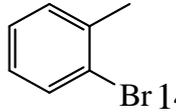
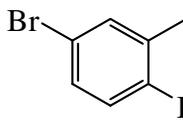
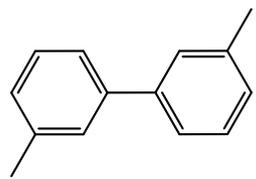


Рис. 4.1. Схема реакции тетрафторбромата бария с нитробензолом и нитротолуолом

Иной результат получается в результате реакций $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с активированными аренами – бензолом и толуолом. В этих случаях образуются смеси продуктов бромирования, дибромирования и бромфторирования, а также производные бифенилов. Процесс взаимодействия проводился по методике, аналогичной описанной выше для нитробензола и *n*-нитротолуола. Идентификация продуктов проводилась методом ГХ-МС. В таблице 4.1 приведены итоговые результаты реакций $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с нитробензолом, нитротолуолом, бензолом и толуолом.

Таблица 4.1 – Результаты взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с ароматическими углеводородами.

Субстрат	Продукты, выход %
	 1 84 ^a
	 2 87 ^a

Субстрат	Продукты, выход %
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  3 11^б </div> <div style="text-align: center;">  4 8^б </div> <div style="text-align: center;">  5 12^б </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  6 16^б </div> <div style="text-align: center;">  7 34^б </div> <div style="text-align: center;">  8 17^б </div> </div>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  9 9^б </div> <div style="text-align: center;">  10 14^б </div> <div style="text-align: center;">  11 24^б </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  12 17^б </div>

Примечание: ^a—выход препаративно выделенного продукта;

^б – данные ГХ-МС.

Сходные результаты получены и при действии $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ в тех же условиях на пентил- и изогексилбензолы ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_{11}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$). В обоих случаях, наряду с остатками непрореагировавших исходных алкилбензолов, в качестве главных продуктов в МС спектрах фиксируются молекулярные ионы бромированных по кольцу продуктов с массами 226 и 242 соответственно, а также примесные количества бифенильных производных $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_3\text{BrC}_5\text{H}_{11}$ ($M+372$) и $\text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_3\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$ ($M+400$).

Принципиально важным является то обстоятельство, что в реакциях $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с толуолом или нитротолуолом не образуются даже в следовых количествах продукты бромирования метильных групп (соответствующие бромистые бензилы или продукты их последующих превращений). Данный факт наряду с *мета*-ориентацией бромирования нитробензола и *n*-нитротолуола однозначно свидетельствует об электрофильном, но не свободнорадикальном

механизме процесса. Отсюда вытекает следующий важный вопрос о природе электрофильного бромлирующего агента. Можно допустить, что действующим электрофилом выступает Br^+ (или его синтетический эквивалент BrF , как предположено в работе [80]), но его образование возможно только с участием молекулярного фтора как окислителя (например, по стехиометрическим уравнениям (4.1) и (4.2)):



Однако такому маршруту процесса противоречат полученные нами экспериментальные данные – отсутствие фтора в газообразных продуктах реакции, определяемое по качественной реакции F_2 с раствором KI , и отсутствие продуктов фторирования исследуемых аренов (кроме минорных примесей, обнаруживаемых при бромировании высокоактивных бензола и толуола, представленных в таблице 4.1, что будет обсуждаться ниже). Следует подчеркнуть также, что самопроизвольного разложения $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ в инертном растворителе (фреон) не происходит – реакция начинается лишь при контакте тетрафторбромата с ареном. Все сказанное заставляет рассмотреть альтернативные механизмы электрофильного бромирования аренов под действием тетрафторброматов. Известно, что сильными электрофильными свойствами обладает BrF_3 и тем более – BrF_2^+ [71, 79]. Рассматривая эти электрофилы в качестве действующих агентов по отношению к аренам, можно предложить следующую схему превращений с промежуточным образованием органических интермедиатов трехвалентного брома:

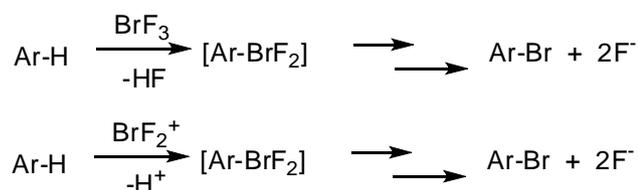


Рис. 4.2. Схема возможных маршрутов реакций бромирования аренов через промежуточные интермедиаты трехвалентного брома

Некоторые представители ароматических соединений поливалентного брома типа ArBrF_2 достаточно известны, препаративно их получают действием

BrF_3 на ArSiF_3 при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ и они отличаются повышенной реакционной способностью [150]. Поэтому вполне очевидной является возможность превращения данных интермедиатов в конечные арилбромиды ArBr в ходе проводимой нами обработки реакционных масс. Положительной стороной данной схемы является то, что она согласуется с фактом отсутствия молекулярного фтора среди компонентов реакции. С другой стороны, никем не показано, что BrF_3 способен образовывать арилбромиды в отсутствие других компонентов (например, Br_2 как в работе [80]). Обычно BrF_3 при нормальных температурах взрывообразно реагирует с органическими соединениями, давая сложные смеси неидентифицированных продуктов [79], из чего следует, что, если на сегодняшний день отсутствуют экспериментальные доказательства возможности промежуточного образования ArBrF_2 из BrF_3 и ароматических углеводородов, то в равной мере отсутствуют доказательства и обратного. Мы провели квантовохимический расчет термодинамики взаимодействия бензола с BrF_3 методом b3Lур/6-31**G по уравнению (4.3) в приближении изолированной молекулы, т.е. без учета влияния среды:



Получены следующие результаты, кДж/моль: $\Delta G = -218,2$; $\Delta H = -227,4$, указывающие на высокую экзотермичность данной реакции. Тем не менее, расчеты по уравнению 4.3 представляют собой лишь примитивную модель возможного процесса взаимодействия тетрафторброматов с аренами, поскольку не учитывают один важнейший фактор. Дело в том, что изучаемые тетрафторброматы нерастворимы и обнаруженная нами реакция проходит в гетерогенной среде при контакте аренов с их поверхностью. Из чего следует, что выявление реальных электрофильных центров следует искать на поверхности тетрафторброматов. Результаты рентгенокристаллографических исследований $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ (раздел 3.6 данной работы) не отвергают наличия на поверхности кристаллов центров, содержащих электрофильный бром $\text{F}^{\delta-}-\text{Br}^+\text{F}_2-\text{F}^{\delta-}$ или $\text{F}-\text{Br}^{\delta+}\text{F}_3$ (Льюисовских кислотных центров в терминах гетерогенного катализа), даже без учета возможных дефектов поверхностей кристаллов.

Интересно, что приведенные выше результаты неселективных реакций $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с высокоактивными аренами – бензолом и толуолом (таблица 4.1), достаточно хорошо согласуются с выдвинутой гипотезой об участии свободных или, скорее, связанных с поверхностью электрофильных центров $\text{F}^{\delta-}-\text{Br}^+\text{F}_2-\text{F}^{\delta-}$ или $\text{F}-\text{Br}^{\delta+}\text{F}_3$. Действительно, давно известно, что полифториды галогенов и их неорганические комплексы, например $\text{BrF}_2^+ \text{VF}_4^-$, являются мощными окислителями, способными генерировать из ароматических углеводородов катион-радикалы через одноэлектронный перенос [79], последние же, в свою очередь, способны к многообразным превращениям, в том числе, с образованием бифенилов. Бензол и толуол, обладают намного более низкими потенциалами ионизации сравнительно с нитробензолом и *n*-нитротолуолом (9,24 эВ и 8,82 эВ против 9,92 эВ и 9,45 эВ соответственно), поэтому в реакциях с ними необходимо учитывать не только электрофильное бромирование как для нитроаренов, но и окисление до катион-радикалов с последующими превращениями, что показано на рисунке 4.3.

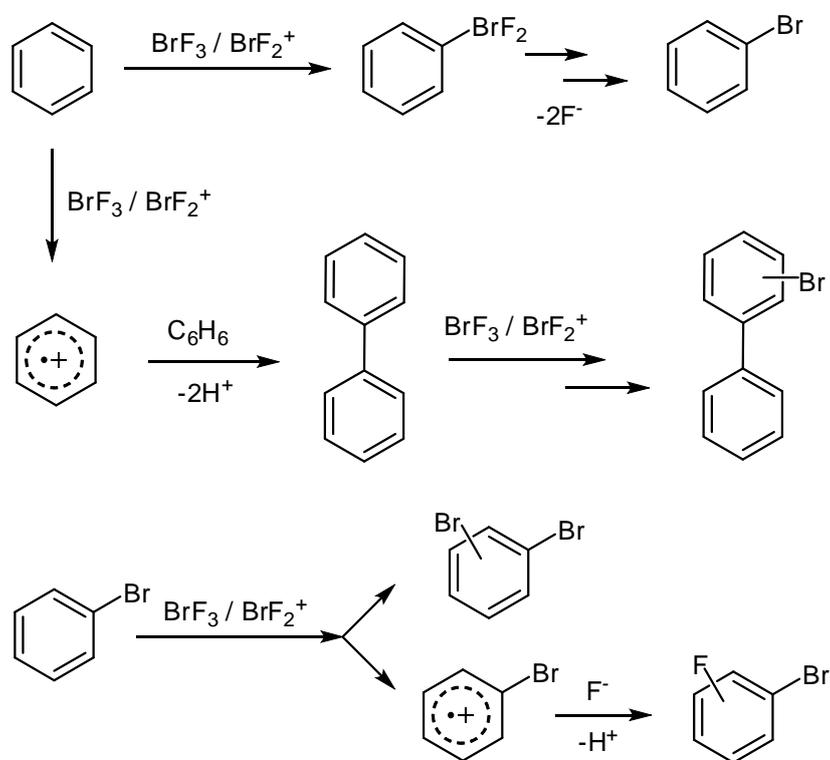


Рис. 4.3. Схема возможных маршрутов реакций активированных аренов на примере бензола и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Таким образом, приведенные объяснения открытых нами реакций тетрафторброматов с аренами позволяют заключить, что тетрафторброматы являются источниками (синтетическими эквивалентами) BrF_3 или BrF_2^+ . Однако, если последние обладают чрезмерной реакционной способностью по отношению к органическим соединениям в растворах, то тетрафторброматы показывают более спокойный химический характер и позволяют проводить контролируемые реакции не при криогенных температурах.

Еще одно доказательство того, что $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ может выступать как источник (синтетический эквивалент) BrF_3 получены нами при исследовании его взаимодействия с пиридином (раздел 4.1.2)

4.2. Химические свойства и реакционная способность тетрафторобромата бария в реакциях с пиридином

Учитывая, что $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ оказался активным и селективным реагентом бромирования дезактивированных нитроаренов, значительный интерес представляет исследование его свойств по отношению к пиридину. Пиридин, как известно, относится к классу π -дефицитных гетероциклов и с трудом вступает в реакции электрофильного замещения, в том числе и в реакции бромирования [151]. В то же время бромпиридины представляют собой весьма ценные соединения для органического синтеза и получения многих лекарственных соединений. Поэтому создание новых реагентов бромирования пиридина является актуальной проблемой органической химии. Однако оказалось, что пиридин, как в чистом виде, так и в растворе фреона-113, реагирует с $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ иным образом, чем нитроарены, и дает не продукты бромирования, но твердое пиридинсодержащее соединение, нерастворимое во фреоне.

Реакция проводилась в атмосфере осушенного аргона следующим образом. Пиридин в количестве 4 ммоль, растворенный во фреоне-113 в объемном соотношении 1:10, охлаждался в колбе из прозрачного фторопласта до температуры $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Далее колба герметизировалась и переносилась в атмосферу

сухого бокса с комнатной температурой. Затем в раствор пиридина добавлялась навеска $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, эквивалентная мольному соотношению $\text{Py}:\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2 = 2:1$ при непрерывном перемешивании в течение 2 часов. Процесс сопровождается самопроизвольным разогревом реакционной массы до 37°C . Следует отметить, что твердый продукт взаимодействия начинает образовываться сразу после добавления первых порций тетрафторобромата бария, и во избежание агломерации образующегося осадка, локальных перегревов реакционной массы и ее последующего самовозгорания необходимо интенсивное перемешивание суспензии. Полученный бесцветный кристаллический продукт, представляющий собой смесь BaF_2 и органического продукта реакции, декантировался и сушился в атмосфере сухого бокса от остатков фреона-113 и пиридина в течение 30 минут до окончания изменения массы. Полученное твердое вещество очень бурно реагирует при контакте с водой, а на воздухе постепенно разлагается в течение 10-30 мин – кристаллы «расплываются» с выделением брома.

Известно, что пиридин образует с BrF_3 твердый, нерастворимый в CHCl_3 и CFCl_3 комплекс состава $\text{Py}\cdot\text{BrF}_3$, который разлагается со взрывом на воздухе или даже в инертной атмосфере аргона или азота со следами влаги [88, 152].

Логично допустить, что тот же комплекс может получаться и в реакции пиридина с $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ по реакции (4.4)



При этом данный комплекс в условиях обнаруженной реакции находится в смеси с BaF_2 как инертным разбавителем, чем и объясняется его более спокойный химический характер в сравнении с комплексом в индивидуальном состоянии. Это весьма положительное свойство может открыть новые возможности использования $\text{Py}\cdot\text{BrF}_3$ в органическом синтезе.

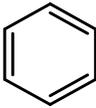
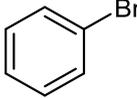
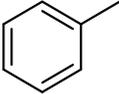
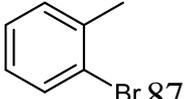
Нельзя не отметить одну проблему, касающуюся доказательств строения $\text{Py}\cdot\text{BrF}_3$, которая состоит в том, что из-за высокой реакционной способности данного комплекса невозможно в обычных условиях получить его спектральные характеристики. В работе [152], в которой данный комплекс был впервые получен, удалось только определить его состав по данным элементного анализа, а

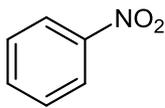
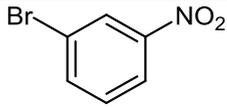
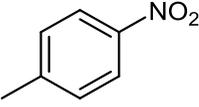
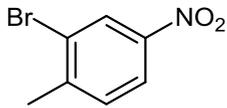
в работе [87] вообще не приводятся аналитических данных. Мы определили состав полученного продукта по элементному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и получили следующие результаты. Найдено, %: С 26,9; Br 32,14; N 6,3. $C_5H_5BrNF_3$. Вычислено, %: С 27.80, Н 6.48, Br 36.99, N 6.48. С учетом того, что для анализа бралось не чистое органическое вещество, а смесь с BaF_2 , схождение найденного и вычисленного элементного состава представляется удовлетворительным. Определение веса продукта до и после сжигания (1.20 г и 0.35 г соответственно) показывает, что его состав отвечает стехиометрическому соотношению $2(C_6H_5N \cdot BrF_3) (BaF_2)$, что согласуется с уравнением 4.4. Мы исследовали активность полученного комплекса $(C_6H_5N \cdot BrF_3)(BaF_2)$ по отношению к ароматическим углеводородам. Оказалось, что при его контакте с бензолом, толуолом, нитробензолом и *n*-нитротолуолом при комнатной температуре мгновенной реакции не происходит, но наблюдается постепенное бромирование субстратов.

Препаративно реакция проводилась при комнатной температуре в агатовой ступке прибавлением соответствующего арена к комплексу $(C_6H_5N \cdot BrF_3) (BaF_2)$ в мольном соотношении арен: $C_6H_5N \cdot BrF_3 = 1:1$ и перемешивании. Полученная суспензия выдерживалась в течение 24 ч, твердая фаза BaF_2 отделялась фильтрованием, органическая фаза промывалась водой и анализировалась методами ГХ-МС и 1H и ^{13}C ЯМР.

Полученные продукты бромирования и их препаративные выходы приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты реакций комплекса $(C_6H_5N \cdot BrF_3) (BaF_2)$ с аренами.

Субстрат	Продукты, выход, %
	 89 6
	 87 10

Субстрат	Продукты, выход, %
	 23 1
	 19 2

Таким образом, можно констатировать, что комплекс $(C_6H_5N \cdot BrF_3)$ (BaF_2) по отношению к ароматическим соединениям выступает как электрофильный бромлирующий реагент. Так же, как и в реакциях метиларенов с $Ba(BrF_4)_2$ (раздел 4.1.1), в продуктах реакций не обнаруживаются соответствующие бензилбромиды $ArCH_2Br$, что дополнительно указывает на электрофильный, но не радикальный механизм этой реакции. Важно отметить, что $Ba(BrF_4)_2$ демонстрирует суперэлектрофильный характер, что приводит к низкой селективности его реакций с активированными аренами – бензолом и толуолом (раздел 4.1.1). Однако, «разбавленный» BaF_2 комплекс $C_6H_5N \cdot BrF_3$, показывает уже умеренную электрофильную активность по отношению к дезактивированным нитроаренам и способен селективно бромировать бензол и толуол. Отсюда следует, что перевод тетрафторбромата бария в мягкий бромлирующий агент предварительной обработкой пиридином можно рассматривать как способ регулирования электрофильной способности тетрафторбромата бария.

Важно отметить, что при бромировании толуола действием $(C_6H_5N \cdot BrF_3)$ (BaF_2) образуется исключительно *o*-бромтолуол, т. е. реакция региоселективна. Это является довольно редким случаем в реакциях электрофильного бромирования, т. к. в большинстве известных методов образуются смеси *o*- и *n*-изомеров. Так, например, бромирование толуола с помощью $NaBr$ в присутствии кислорода дает смесь 78% *n*-бромтолуола и 11% *o*-изомера [153], а действие брома в водной трифторуксусной кислоте приводит к *n*-/*o*-изомерам бромтолуола в соотношении 75/25 [154]. Преобладание *o*- изомера наблюдается при бромировании толуола бромом в присутствии нитрата серебра в ацетонитриле (соотношение *n*-/*o*-изомеров толуола составляет 25/65) [155], а *орто*-

региоселективное бромирование достигается при действии на толуол N-бромсукцинимида в присутствии бикарбоната натрия, закрепленного на силикагеле ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{SiO}_2$), однако при конверсии толуола всего 20% [156].

Пока мы не можем объяснить причины столь необычно высокой *орто*-региоселективности бромирования толуола действием комплекса ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BrF}_3$) (BaF_2). Возможно, это связано с особенностями пространственной координации толуола на твердой поверхности комплекса и требует специального изучения. Каков бы ни был механизм обнаруженного *орто*-бромирования, он представляет очевидный практический интерес.

Все описанные выше реакции тетрафтороброматов с органическими соединениями проводились в системе твердое вещество – жидкость. В качестве примера другой системы мы исследовали реакцию $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с кофеином как гетероциклом, содержащим имидазольный цикл, более активный к электрофильному замещению, чем пиридин, и нерастворимого во фреоне-113. Навеска кофеина помещалась под слой фреона-113, далее полученная гетерогенная система изолировалась от доступа кислорода и под постоянным избыточным давлением аргона охлаждалась до -30 °C. Затем в охлажденную реакционную смесь добавлялась навеска тетрафторобромата бария в мольном отношении к кофеину 1:2. Полученная суспензия перемешивалась в течение 30 минут, затем извлекалась из термостата и самопроизвольно нагревалась до комнатной температуры с сохранением прежней интенсивности перемешивания в течение 24 часов с качественным контролем реакционной смеси методом тонкослойной хроматографии каждые 3 часа. Затем реакционная масса обрабатывалась 1M раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для удаления брома и ионов F^- , экстрагировалась этилацетатом; органическая фаза отделялась и упаривалась на роторном испарителе. Оказалось, что почти с количественным выходом (93%) образуется 8-бром-1,3,7-триметил-3,7-дигидро-1H-пуридин-2,6-дион (бромкофеин) с примесью 8-фторкофеина (1-2%), строение бромкофеина которого однозначно доказано методами ^1H и ^{13}C ЯМР и сравнением с аутентичным образцом:

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): м.д. 3,4 (3 H, s); 3,5 (3 H, s); 4.0 (3 H, s)

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): м.д. 27,9; 29,8; 35,5; 107,1; 121,2; 148,8; 151,4; 154,7.

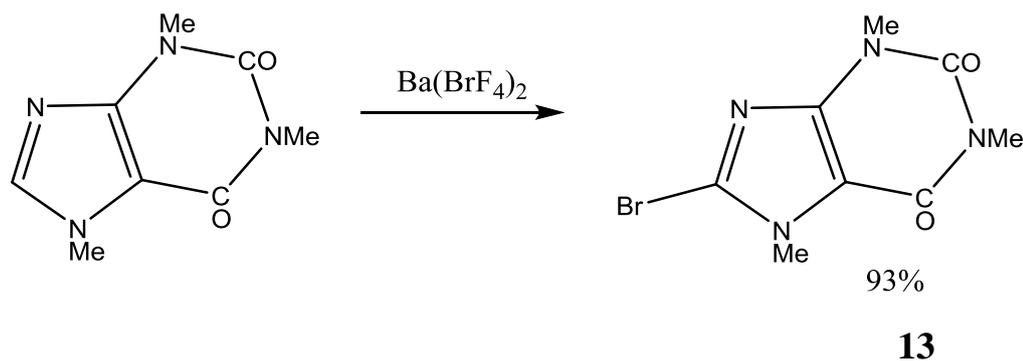


Рис. 4.4. Взаимодействие 8-бром-1,3,7-триметил-3,7-дигидро-1H-пурин-2,6-диона и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Таким образом установлено, что бромирование с помощью $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ может осуществляться и при контакте с суспензией органического вещества. Можно отметить также, что найденный метод бромирования кофеина представляет и практический интерес, т.к. 8-бромкофеин является ценным полупродуктом органического синтеза и получения биологически активных веществ [157–161].

4.3 Неселективные реакции тетрафторброматов со стиролом и 4-нитробензолдiazоний тозилатом

Как показано в предыдущих разделах, тетрафторброматы в реакциях с исследуемыми органическими соединениями выступают в качестве источников или синтетических эквивалентов BrF_3 . Сообщалось также, что BrF_3 в определенных условиях дает продукты электрофильного сопряженного бромфторирования алкенов (раздел 4.4).

Процесс взаимодействия KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ со стиролом проводился в атмосфере сухого бокса при комнатной температуре по следующей методике. В сосуд из фторопласта-4 объемом 10 мл, содержащий 4 ммоль стирола при $-25\text{ }^\circ\text{C}$, вносилась навеска соответствующего тетрафторобромата эквивалентная количеству вещества 2 ммоль при непрерывном перемешивании в течение 60 минут. Взаимодействие веществ сопровождается изменением цвета органической фазы на буро-коричневый, выделением газообразных продуктов и

разогревом реакционной массы. Момент окончания реакции определяли по прекращению реагирования тетрафторбромата с водой, что свидетельствовало о полной его конверсии. В случае $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ стирол разбавляли 4 мл фреона-113.

По окончании реакции полученная суспензия промывалась дистиллированной водой для удаления возможных непрореагировавших остатков тетрафторброматов, осадок отфильтровывали, органическую фазу обрабатывали 10 % раствором нитрита натрия для удаления свободного брома и обрабатывали раствором CaCl_2 с концентрацией 0,7 г/мл для осаждения ионов F^- в виде нерастворимого осадка CaF_2 . Полученная органическая фаза подвергалась дальнейшему хроматографическому анализу.

Оказалось, что во всех случаях при полной конверсии тетрафторброматов стирол образует множество продуктов (несколько десятков по данным ГХ-МС, рис. 4.5), т. е. реакция оказывается в высшей степени неселективной.

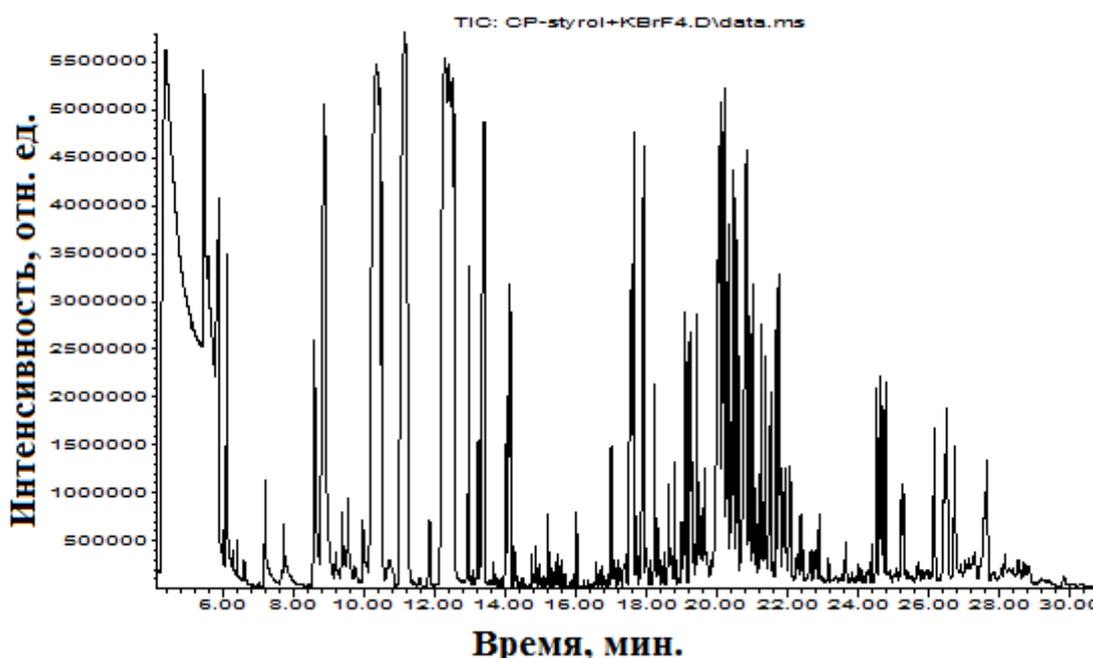


Рис. 4.5. Хроматограмма продуктов взаимодействия стирола и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Данный результат показывает, что исследуемая реакция со стиролом как неселективная не представляет практического интереса и, следовательно, полная идентификация всех продуктов нецелесообразна. Можно отметить, что среди идентифицированных методом ГХ-МС продуктов наблюдаются продукты фторирования бензольного кольца стирола, в частности, соединения **14**, **15**:

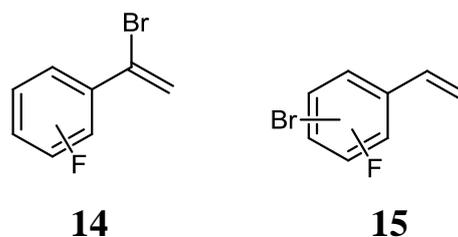


Рис. 4.6. Продукты взаимодействия стирола и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

В предыдущих экспериментах по реакциям тетрафторброматов с аренами и гетероциклами (разделы 4.1, 4.2) подобных фторсодержащих продуктов зафиксировано не было. Однако, ввиду множественности других продуктов невозможно заключить, являются ли данные фторстиролы **14**, **15** продуктами первичных реакций, иллюстрирующих химические свойства тетрафторброматов, или это – результаты вторичных превращений.

Другой тип неселективных реакций обнаружен нами при исследовании взаимодействия *n*-нитробензолдиазоний тозилата (НБДТ) с тетрафтороброматами. Реакции бромфторидов с диазониевыми солями ранее вообще не были известны, но в то же время можно было полагать, что тетрафторброматы в реакции с диазониевыми солями, являющимися, как известно, мощными электрофилами, могут проявить нуклеофильную фторидную активность в противоположность электрофильной активности, продемонстрированной на других субстратах. В случае успеха этот подход стал бы новым методом синтеза арилфторидов, альтернативным методу Бальца-Шимана. Выбор НБДТ в качестве диазониевой соли основан на том, что не так давно полученные аренидиазоний тозилаты показали беспрецедентно высокую стабильность и взрывобезопасность сравнительно с другими солями диазония.

Поскольку НБДТ не растворим во фреоне, реакция с тетрафторброматами проводилась в двух вариантах. В первом из них (метод А) НБДТ в количестве 4 ммоль смешивался с 84 мг безводного NaF в качестве инертного наполнителя и полученная смесь растиралась с 2 ммоль тетрафторбромата в агатовой ступке. Процесс сопровождался активным выделением HF , частичным возгоранием органического субстрата и образованием коричневой маслянистой массы. Об окончании реакции свидетельствует полная конверсия тетрафторобромата,

определяемая по отсутствию качественной реакции $\text{Me}_x(\text{BrF}_4)_y$ с водой. Во втором варианте (метод Б) реакция проводилась при контакте $\text{Me}_x(\text{BrF}_4)_y$ с раствором НБДТ в ацетонитриле. Анализ реакционных масс, полученных по методам А и Б, с помощью ГХ-МС показал качественно однотипный состав, содержащий порядка пяти продуктов, показывающих неселективный характер процесса. К сожалению, ожидаемого *n*-фторнитробензола среди продуктов зафиксировано не было. Идентифицированы как продукты превращений *n*-нитробензолдiazоний катиона, так и тозилат-аниона **16-18** (рис. 4.7).

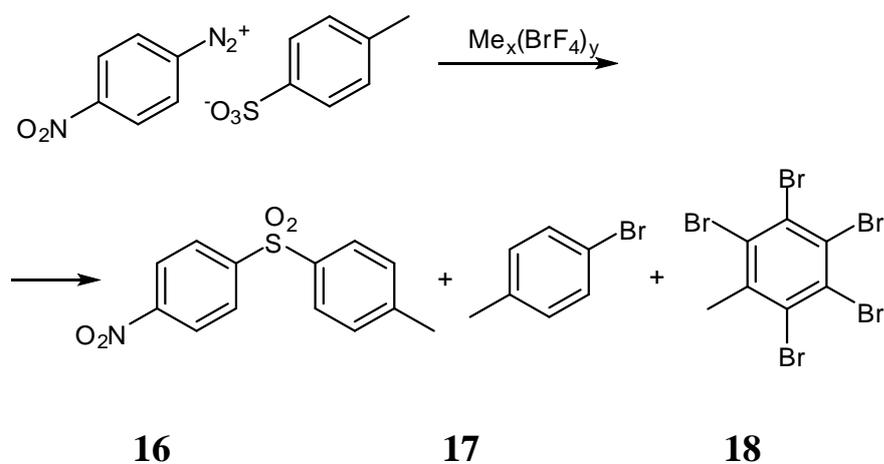


Рис. 4.7. Схема взаимодействия НБДТ и $\text{Me}_x(\text{BrF}_4)_y$

Строение образующихся продуктов указывает на то, что дediazonирование НБДТ (потеря молекулы азота) при контакте с $\text{Me}_x(\text{BrF}_4)_y$ происходит, но оно сопровождается нуклеофильным замещением не на фторид, но на тозилатный анион (соединение **16**). Образование продуктов **17**, **18** свидетельствует о том, что тетрафторброматы проявляют не только бромлирующую активность, как показано и в предыдущих разделах, но способны также вызывать бромодесульфирование (замещение группы SO_3^- на Br). Данный тип превращений относится к редким и малоисследованным реакциям органической химии. Известны только отдельные примеры подобных реакций, протекающих под действием Br_2 , CuBr_2 , PBr_5 [162, 163]. Таким образом, обнаруженные превращения, несмотря на низкую селективность, представляют определенный интерес для органической химии и имеют перспективы для дальнейших специальных исследований.

4.4. Взаимодействие тетрафторброматов с насыщенными углеводородами

Насыщенные углеводороды относятся к сравнительно неактивным органическим веществам. В то же время, одной из наиболее актуальных проблем современной органической химии является разработка методов селективной функционализации алканов, которые могли бы в перспективе стать альтернативой традиционным высокотемпературным, каталитическим методам переработки природного газа.

О реакциях фторидов галогенов, в том числе BrF_3 и тетрафторброматов с алканами практически ничего не известно. В обзорах [71, 79, 81], посвященных реакциям этих соединений с различными классами органических веществ, лишь констатируется, что с растворителями идут «взрывообразные процессы», и не приведено ни единого продукта таких превращений. Более того, фториды галогенов, включая BrF_3 , реагируют с хлор-, бром- и иодалканами Hal-Alk , замещая указанные галогены на фтор, но не затрагивают алкильную часть реагирующих субстратов [79]. В разделе 4.1 диссертации было установлено, что тетрафторброматы электрофильно бромруют ароматические кольца толуола и *n*-нитротолуола, но не их метильные группы. Тем удивительней оказалось, что тетрафторброматы щелочных и щелочноземельных металлов, как нами будет ниже показано, реагируют с алканами, и эти реакции могут быть контролируемыми и селективными.

На первом этапе исследовалась относительная реакционная способность KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ по отношению к гексану, октану и декану. При контакте названных алканов с тетрафторброматами калия, рубидия и цезия не наблюдалось сильных экзотермических эффектов, но лишь слабое разогревание реакционной смеси, однако в случае $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ происходило активное кипение реакционной массы. Реакцию проводили в атмосфере сухого бокса. В сосуд из фторопласта-4 объемом 100 мл помещают соответствующий алкан в заведомом избытке в количестве 15 мл (114, 93 и 77 ммоль, для гексана, октана и декана соответственно) и реактор охлаждают до $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Затем прибавляют навеску

соответствующего тетрафторобромата, эквивалентную количеству вещества 2 ммоль при непрерывном перемешивании в течение 60 минут. Реактор извлекают из криостата и позволяют самопроизвольно разогреваться, измеряя температуру реакционной смеси. При температурах, близких к комнатным, начинается химическая реакция с выделением газообразных продуктов и изменением цвета реакционной массы на буро-коричневый. По мере начала реакции наблюдается разогрев реакционной массы относительно слабый для тетрафторброматов калия, рубидия и цезия и сильный – для $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ (значения зафиксированных максимальных температур приведены в табл. 4.3). Реакции алканов с $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ завершаются за 15-20 мин с полным исчезновением реагента, а с остальными тетрафторброматами – в течение нескольких суток. Ввиду большой продолжительности процессов с KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 и возможностью протекания при этом вторичных реакций, мы прерывали реакции с этими тетрафторброматами через 4 ч. По завершении реакций остатки непрореагировавших KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 осторожно разлагали постепенным прибавлением воды, органические слои отделялись фильтрованием, и промывались 10% раствором нитрита натрия для удаления свободного брома и раствором CaCl_2 с концентрацией 0,7 г/мл для осаждения ионов F^- в виде нерастворимого осадка CaF_2 . Полученные органические фазы подвергались дальнейшему анализу методом ГХ-МС.

Нерастворимый осадок, образующийся в процессе взаимодействия $\text{Me}_x(\text{BrF}_4)_y$ с рядом упомянутых алканов, является соответствующим фторидом щелочного или щелочноземельного металла, что доказывается энерго-дисперсионной рентгено-флуоресцентной спектрометрией и рентгеновской диффракцией (на рисунках 4.8 и 4.9 приведены дифрактограмма и спектр рентгеновской флуоресценции нерастворимого продукта взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$).

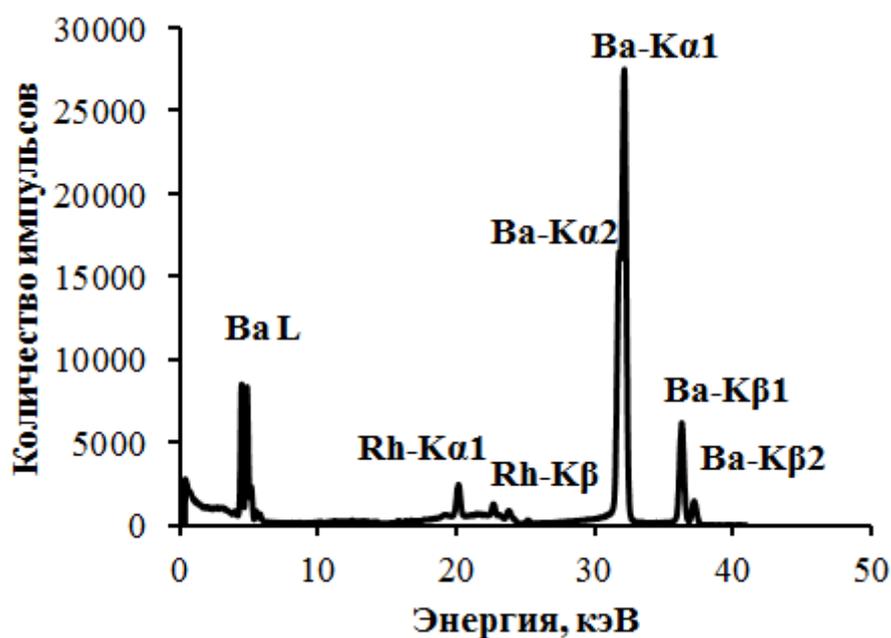


Рис. 4.8. Спектр рентгеновской флуоресценции нерастворимого осадка продуктов взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с рядом алканов.

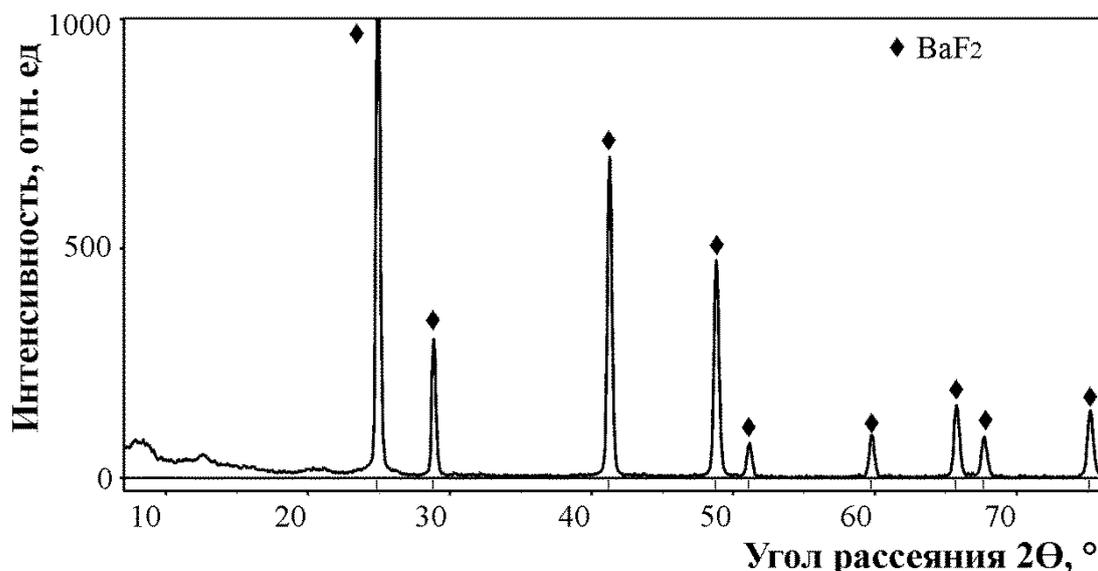


Рис. 4.9 Дифрактограмма нерастворимого осадка продуктов взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с рядом алканов.

Газ, выделяющийся в процессе взаимодействия, был однозначно идентифицирован как фторид водорода по методикам, описанным в [137].

ГХ-МС анализ органических продуктов взаимодействий показывает, что кроме непрореагировавших исходных алканов и микропримесей неидентифицированных соединений они содержат только соответствующие 2-бромалканы (19-21) в количествах, приведенных в табл. 4.3. На рис. 4.10 представлена типичная хроматограмма органической фракции реакции $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

с гексаном, из которой видно, что кроме непрореагировавшего алкана смесь содержит практически только бромалкан.

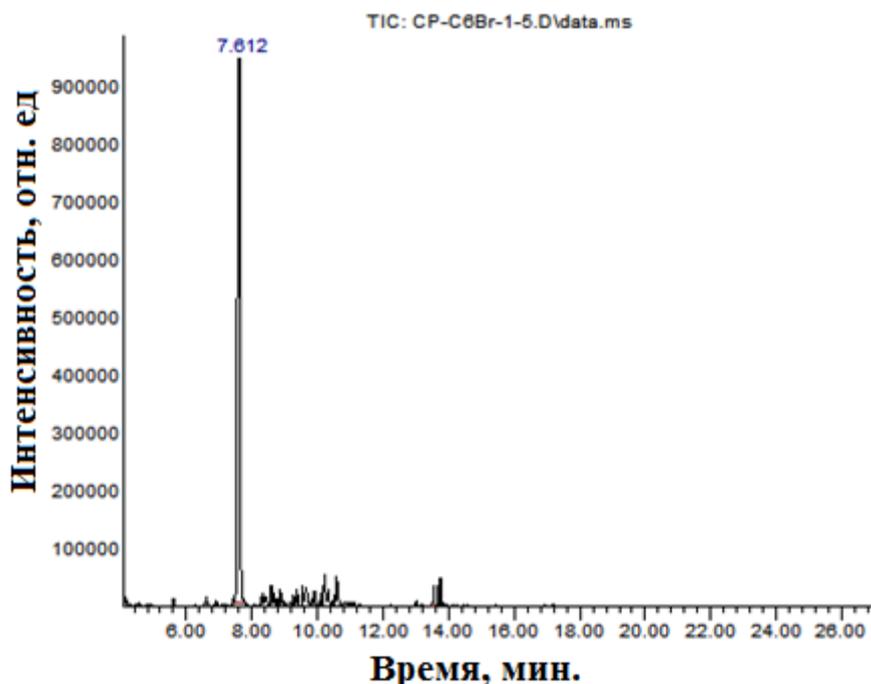


Рис. 4.10. Хроматограмма продуктов взаимодействия *n*-гексана и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

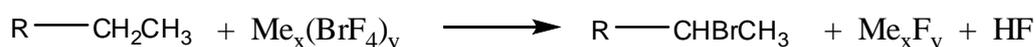
7,612 мин. – 2-бromo-гексан.

Таблица 4.3 – Условия и продукты взаимодействия KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с *n*-гексаном, *n*-октаном и *n*-деканом

Субстрат	Реагент	Максимальная температура в зоне реакции, °C	Время реакции, мин.	Продукт	Содержание в продуктах, %
C_6H_{14}	KBrF_4	25	240	2-бромгексан (19)	~1%
C_8H_{20}		25	240	2-бромоктан (20)	~1%
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$		25	240	2-бромдекан (21)	~1%
C_6H_{14}	RbBrF_4	25	240	19	~1%
C_8H_{20}		26	240	20	~2%
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$		28	240	21	~2%

Субстрат	Реагент	Максимальная температура в зоне реакции, °С	Время реакции, мин.	Продукт	Содержание в продуктах, %
C ₆ H ₁₄	CsBrF ₄	31	240	19	10%
C ₈ H ₂₀		35	240	20	11%
C ₁₀ H ₂₂		41	240	21	11%
C ₆ H ₁₄	Ba(BrF ₄) ₂	68	15	19	40%
C ₈ H ₂₀		75	15	20	45%
C ₁₀ H ₂₂		87	15	21	47%

Таким образом, полученные результаты могут быть представлены общим нестехиометрическим уравнением 4.5:



Me = K, Rb, Cs, Ba

R = C₆H₁₄ (**19**), C₈H₂₀ (**20**), C₁₀H₂₂ (**21**) (4.5)

Из данных табл. 4.3 следует, что, как по критериям выходов продуктов **19-21**, так и по тепловым эффектам, реакционная способность исследуемых тетрафторброматов в реакции с алканами возрастает в ряду:



Более подробно обнаруженная реакция исследована на примере тетрафторбромата бария как наиболее активного реагента в следующих условиях. Раствор алкана во фреоне-113 в объемном соотношении 1:10 охлаждался до -30 °С и в раствор равными порциями вносилась навеска тетрафторобромата бария в количестве 2 ммоль на 4 ммоль алкана. В начальный момент времени реакционная масса представляет собой двухфазную гетерогенную систему (суспензию). Тетрафторобромат бария смачивается раствором и постепенно опускается на дно колбы. Полученная система выдерживается в течение 30 минут при отрицательной температуре и отсутствии доступа света. Каких-либо визуальных изменений образца не наблюдается. Затем колба с полученной реакционной массой достается из термостата и нагревается до комнатной температуры с непрерывным контролем температуры реакционной зоны. При

17 °С происходит резкий саморазогрев реакционной массы, появление интенсивной бурой окраски раствора, выделение различных газообразных продуктов реакции. Температура реакционной смеси лимитируется температурой кипения фреона–113 и не превышает значения в 47,5 °С.

Оказалось, что в этих условиях реакция с высшими алканами линейного строения (C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$, $C_{11}H_{24}$, $C_{12}H_{26}$, $C_{13}H_{28}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$) дает в качестве главных продуктов соответствующие 2-бромалканы (**22-31**), т.е. реакция носит общий характер. Содержание образующихся продуктов **22-31** по отношению к непрореагировавшему алкану приведено в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты взаимодействия $Va(BrF_4)_2$ с рядом алканов C_6H_{14} - $C_{16}H_{34}$

Субстрат	Продукт	Тепловой эффект, кДж/моль	Содержание в реакционной смеси, % (данные ГХ-МС)
C_6H_{14}	19	-1451	69
C_7H_{16}	2-бромгептан (22)	-1558	68
C_8H_{18}	2-бромоктан (20)	-1570	69
C_9H_{20}	2-бромнонан (23)	-1622	67
$C_{10}H_{22}$	2-бромдекан (21)	-1670	58
$C_{11}H_{24}$	2-бромундекан (24)	-1730	63
$C_{12}H_{26}$	2-бромдодекан (25)	-1840	64
$C_{13}H_{28}$	2-бромтридекан (26)	-1940	65
$C_{14}H_{30}$	2-бромтетрадекан (27)	-2120	68
$C_{15}H_{32}$	2-бромпентадекан (28)	-2265	67
$C_{16}H_{34}$	2-бромгексадекан (29)	-2370	65

Методом изотермической калориметрии по методике [136] определен тепловой эффект процессов и полученные данные приведены в табл. 4.4 было обнаружено, что изменение величины теплового эффекта реакции находится в прямой зависимости от увеличения длины углеводородной цепи алкана.

Зависимость изменения теплового эффекта процесса взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с алканом от длины углеводородной цепи представлена на рисунке 4.11.

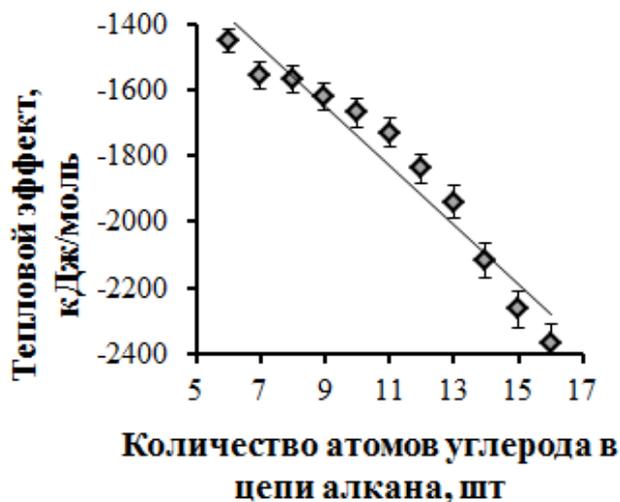


Рис. 4.11. Зависимость изменения теплового эффекта процесса взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с алканом от длины его углеводородной цепи ($r = -0.97$)

Важно сопоставить найденные тепловые эффекты с имеющимися экспериментальными данными по бромированию алканов бромом. По имеющимся результатам из базы данных NIST энтальпии реакций бромирования алканов бромом в газовой фазе более, чем на порядок ниже определенных нами тепловых эффектов. Так, ΔH бромирования метана составляет $-26,4$ кДж/моль [164], а ΔH бромирования гексана и гептана, вычисленные из энтальпий реагентов и продуктов, очень близки и составляют -49 - -50 кДж/моль. Отсюда вытекает, что найденные тепловые эффекты отражают, скорее всего, не собственно реакции бромирования, а связаны с другими процессами.

Обращает на себя внимание необычно высокая региоселективность обнаруженного процесса бромирования по положению 2 алкильной цепи, в то время как в традиционных методах свободно-радикального бромирования алканов всегда получаются смеси бромалканов с преобладанием третичных и вторичных алкилбромидов [166]. Образование низших 2-бромалканов **19**, **20**, **22**, **23** однозначно доказывается их масс-спектрами, поскольку имеется значительная разница в масс-спектральной фрагментации между соответствующими 1- и 2-изомерами. Отсутствие 1-бромалканов надежно подтверждается отсутствием в

масс-спектрах пика иона $C_4H_8Br^+$ (m/z 135, 137) согласно базе данных масс-спектров NIST/EPA/NIH.

Иная ситуация имеет место для высших алкилбромидов **21**, **24-29**, т.к., начиная с бромдекана, характеристический пик $C_4H_8Br^+$ (m/z 135, 137) присутствует в масс-спектрах как 1-бром-, так и 2-бромдекана по данным базы данных масс-спектров NIST/EPA/NIH. По этой причине масс-спектрометрические доказательства наличия того или иного изомера алкилбромидов **21**, **24-29** неоднозначны, и мы не можем в этих случаях сделать достоверные отнесения возможных изомеров. Тем не менее, наличие одного изомера бромалканов **21**, **24-29**, т.е. высокая региоселективность реакции бромирования, надежно определяется из хроматографических данных. Кроме того, в эксперименте с эквимольными соотношениями декана и $Va(BrF_4)_2$ в описанных выше условиях мы смогли препаративно с выходом 51% выделить 2-бромдекан **21** и доказать его строение методом ЯМР 1H . Полученные спектральные характеристики ($CDCl_3$, д м.д.: 3.8, 1H, m, $\underline{CH}Br$; 1.7, 5H, m, $\underline{CH_2}CHBr\underline{CH_3}$; 1.25, 12H, $(CH_2)_6$; 0.8, 3H, t, (CH_3)) согласуются с опубликованным спектром ЯМР 1H [164].

Таким образом мы показали, что исследованные тетрафторброматы выступают в качестве бромирующих агентов по отношению к алканам нормального строения. При этом важно отметить, что бромирование проходит в беспрецедентно мягких условиях сравнительно с известными бромирующими агентами, и отличается высокой региоселективностью. Данные результаты указывают и на перспективы практического использования тетрафторброматов в синтезах некоторых бромалканов, для реализации чего необходимы дальнейшие специальные исследования, которые не входят в цели настоящей диссертации.

Мы обнаружили также два исключения из описанных выше результатов бромирования алканов. Оказалось, что изооктан $CH_3(CH_2)_4CH(CH_3)_2$ совсем не вступает в реакцию с $Va(BrF_4)_2$ в описанных выше условиях – отсутствует тепловой эффект при контакте с реагентом и методом ГХ-МС не обнаруживаются продукты в органической фазе. Циклогексан же, как показано, бромируется с практически полной конверсией, но с существенно меньшей селективностью, чем

алканы нормального строения. Газовая хроматография масс-спектрометрия реакционной смеси (рис. 4. 12) показывает наличие более десятка продуктов.

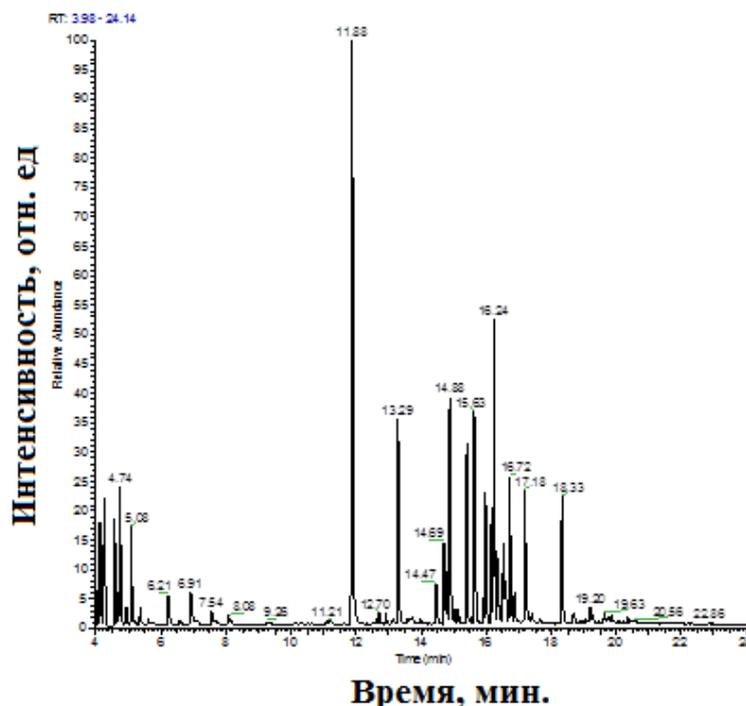


Рис. 4.12. Хроматограмма продуктов взаимодействия циклогексана и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Основным продуктом является бромциклогексан (**30**) (содержание в смеси 18%), но кроме него идентифицирован и 1,4-дибромциклогексан (3%) (**32**). Интересно, что в реакции с циклогексаном в отличие от алканов впервые фиксируется и образование фторсодержащих продуктов – 1-бром-2-фторциклогексан (6%) (**31**), 1,2-дифтор-3-бромциклогексан (6%) (**33**), 1,4,5-трифтор-3-бромциклогексан (5%) (**34**), 1,2,4,5-тетрафтор-3-бромциклогексан (1.5%) (**35**) и некоторые другие:

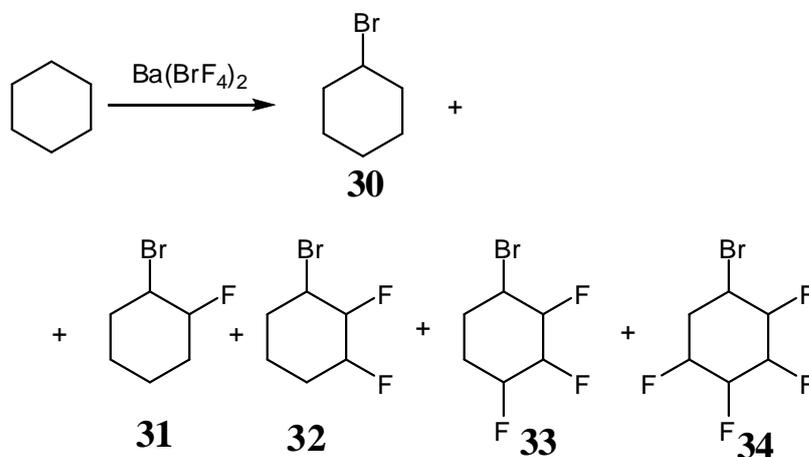


Рис. 4.13. Схема взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и циклогексана

Главная задача настоящей диссертации в области органической химии, состояла в надежном установлении экспериментальных фактов, касающихся неизвестных ранее химических свойств тетрафторброматов по отношению к разным классами органических соединений, и выявление перспективных для органической химии и органического синтеза направлений дальнейших исследований. Естественно, что в рамках первой работы в этой области было невозможно исследовать механизмы всех обнаруженных реакций. В этой связи считаем наиболее важным обсудить возможные механизмы реакции бромирования алканов нормального строения тетрафторброматами.

Исследуемые тетрафторброматы нерастворимы в органических растворителях, и химические реакции с алканами начинаются при контакте углеводородов с поверхностью (исключение – изооктан). Отсюда следуют две схемы (модели) развития процесса бромирования – реакции происходят на поверхности кристаллов тетрафторброматов (схема А); углеводород при контакте с поверхностью вызывает распад кристаллов, а последующие химические реакции проходят в растворе с участием продуктов распада (схема Б).

Выше отмечалось, что в реакционной смеси при 17 °С происходит резкий разогрев и появление интенсивной бурой окраски, внешне похожей цветом на бром интенсивность окраски которой несколько снижается по мере прохождения реакции бромирования. На примере реакции с н-нонаном мы в течение всего времени эксперимента с момента добавления тетрафторобромата бария производили анализ методом отбора проб на содержания брома в реакционной массе методом кислотно-основного титрования, описанного в [124, 154]. Параллельно с каждым замером отбиралась проба для проведения ГХ-МС анализа органической фазы. Отбор обеих проб производился 1 раз в минуту. Оказалось, что концентрация «брома» в растворе снижается пропорционально возрастанию концентрации 2-бромнонана (рис. 4.14)

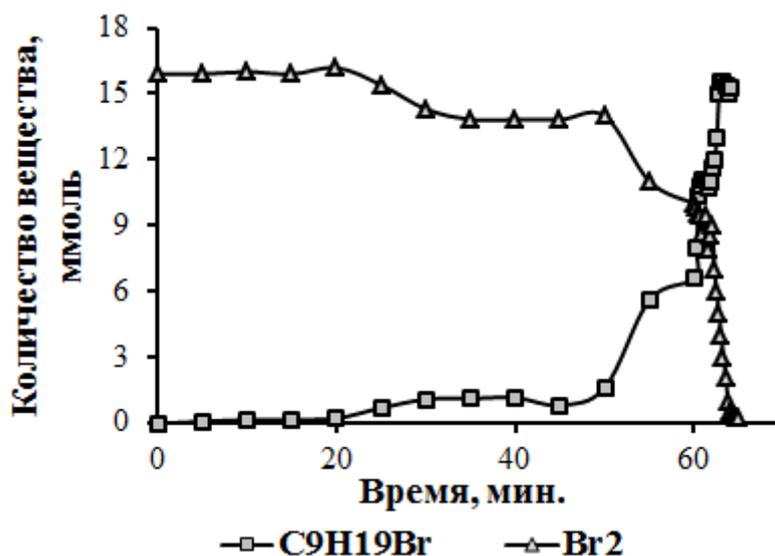


Рис. 4.14. Зависимость изменения количества «брома» и 2-бромононана **23** в системе $C_9H_{20}-Va(BrF_4)_2$ от времени.

Используемый метод анализа не доказывает наличие именно брома, он должен давать численно одинаковые результаты при титровании брома или двух эквивалентов BrF_3 , поэтому мы используем здесь понятие «бром» условно (обсуждение природы данных бромсодержащих соединений в реакционной массе проводится ниже).

Как бы то ни было, данный эксперимент согласуется со схемой Б прохождения процесса, т.е. контакт алкана с $Va(BrF_4)_2$ вызывает быстрое появление брома (или иных активных бромсодержащих соединений) в растворе с последующей более медленной реакцией бромирования алкана. Таким образом, для понимания природы исследуемых реакций необходимо ответить на два принципиальных вопроса:

- 1) По каким причинам тетрафторброматы экзотермично разлагаются при контакте с алканами?
- 2) Каковы механизмы последующих реакций в растворе с участием алканов и продуктов распада тетрафторброматов?

Относительно причин разложения тетрафторброматов алканами можно отметить следующее. Как нами показано, тетрафторброматы с фреонами не реагируют, но активно реагируют с углеводородами, т. е. с соединениями, имеющими С-Н связи. Из этого следует, что разрушение тетрафторбората может

начинается с атаки групп С-Н на некие активные центры поверхности. Сходная атака, но с участием О-Н групп (протонирование) происходит при гидролизе тетрафторброматов, который протекает чрезвычайно бурно, со взрывом при контакте с водой с образованием HF, фторида металла и оксидов брома в различных степенях валентности. Из анализа кристаллической структуры $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ (раздел 3.6) следует, что активными центрами поверхности тетрафторброматов, взаимодействующими с протоном (вода) и группами С-Н алканов, выступают фторид-ионы групп BrF_4^- . Такие контакты:



могут вызывать ослабление связей остальных связей кристаллической решетки тетрафторбромата и ее разрушение. Конечно, СН кислотность углеводородов на порядки ниже ОН кислотности, но и тепловые эффекты гидролиза неизмеримо выше тепловых эффектов при действии алканов. К тому же хорошо известно, что фторид-ионы относятся к очень сильным основаниям.

Интересно, что такое рассмотрение причин реакций тетрафторброматов с алканами дает рациональное объяснение найденному возрастанию тепловых эффектов с удлинением цепи в ряду изученных алканов от С6 до С16 (табл. 4.4, рис. 4.10), поскольку в том же ряду возрастает количество CH_2 групп, способных к взаимодействию с активными центрами алканов.

После быстрого разрушения кристаллической решетки тетрафторброматов, в растворе появляются бромсодержащие активные соединения, которые и бромируют алканы в относительно медленной стадии (рис. 4.14). Прежде чем обсуждать природу этих активных соединений и механизм их взаимодействия с алканами, следует кратко остановиться на известных механизмах бромирования.

В традиционных методах бромирование алканов бромом протекает по свободно-радикальному цепному механизму [166] согласно общей схеме, представленной на рис. 4.15:

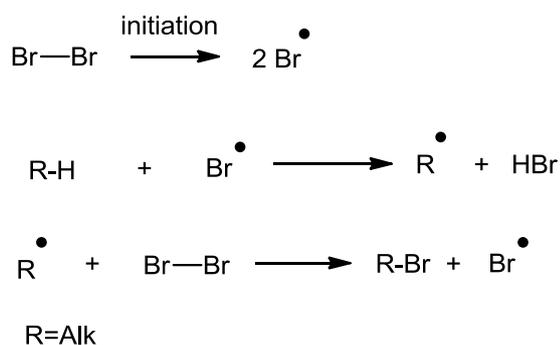


Рис. 4.15. Схема свободно-радикального механизма бромирования алканов

Стадия инициирования, т.е. генерирование свободных радикалов брома, обычно проходит под воздействием высоких температур, ионизирующих излучений, электрохимических воздействий, или в присутствии добавок источников свободных радикалов (перекиси, N-бромсукцинимид и др).

Однако принять данную схему за основу возможных механизмов бромирования алканов действием тетрафторброматов не позволяют следующие три обстоятельства.

1. Образование брома из тетрафторброматов должно сопровождаться сопутствующим образованием свободного фтора, как, например, по следующей реакции (4.6):



Свободный фтор должен вызывать в той или иной степени фторирование исследованных органических субстратов, чего не наблюдается в большинстве случаев. Исключением являются реакции с циклогексаном, в которых в небольших количествах фиксируются бромфторциклогексаны (см. выше), и неселективные реакции со стиролом (раздел 4.1.3).

В то же время, разложение тетрафторбромата бария по реакции (4.7) проходит без выделения брома и фтора (реакция 4.7 является обратной реакцией образования тетрафторбромата (раздел 3)).



2. В реакционной системе тетрафторбромат – алкан отсутствуют в явном виде источники свободно-радикального инициирования брома, а низкие

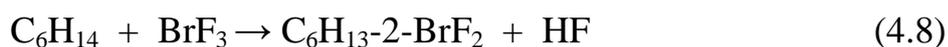
температуры реакции резко отличаются от условий типичных свободнорадикальных процессов бромирования.

3. Классическому свободно-радикальному бромированию алканов по схеме на рис. 4.14 с участием тетрафторброматов полностью противоречат результаты бромирования толуола и *n*-нитротолуола (раздел 4.1). В этих случаях реакция бромирования идет по ароматическим кольцам, не затрагивая метильные группы. В то же время хорошо известно, что свободно-радикальное бромирование метильных групп толуолов (бензильное бромирование) проходит на порядки быстрее бромирования алканов.

Перечисленные факторы заставляют искать альтернативные варианты объяснений природы реакций бромирования алканов тетрафторброматами. В этой связи мы обратили внимание на то, что среди современных методов активации реакций непредельных соединений (метан и др.) без использования традиционных катализаторов металлической природы большое внимание привлекают соединения гипервалентного иода и реже – брома.

Впервые о превращении метана в метилбисульфат $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ действием иода в олеуме сообщалось в работе [167], в которой предположено, что действующими активными частицами могут быть следующие соединения гипервалентного иода: $\text{IO}_2^+ \text{HSO}_4^-$, $\text{IO}^+ \text{HSO}_4^-$ или $\text{I}(\text{HSO}_4)_3$. Уникальная возможность активации связей C-H алканов сульфонилимино- λ^3 -броманом ($\text{ArBr}^+ \text{-N}^-\text{Tf}$) показана в работе Ochiai и др, опубликованной в журнале Science [168].

Наиболее ожидаемым первичным продуктом распада тетрафторброматов является BrF_3 , который относится к соединениям гипервалентного брома (λ^3 -трифторброман). Квантовохимический расчет термодинамики взаимодействия гексана с BrF_3 с образованием гексил-2- λ^3 -дифторбромана методом b3Lур/6-31**G по уравнению (4.8) предсказывает высокую экзотермичность процесса ($\Delta\text{H} = -247,7$ кДж/моль), пятикратно более высокую, чем энтальпия бромирования гексана бромом ($\Delta\text{H} = -50.0$ кДж/моль)



Небезинтересно при этом отметить, что расчет тем же методом указывает на большую термодинамическую устойчивость гексил-2- λ^3 -дифторбромана (C_6H_{13} -2- BrF_2) сравнительно с изомерным гексил-1- λ^3 -дифторброманом (C_6H_{13} -1- BrF_2) на величину 40.5 кДж/моль. Это в некоторой степени дает термодинамическое обоснование повышенной селективности бромирования гексана и других алканов по метиленовым группам второго положения цепи.

Сами по себе термодинамические данные не дают объяснений механизма реакции. Поскольку свободно-радикальное бромирование алканов тетрафторброматами не согласуется, как показано, с полученными экспериментальными данными, мы рассмотрели возможности электрофильного замещения водорода в алканах на дифторброман BrF_2 с образованием алкил-2- λ^3 -дифторброманов. Электрофильное замещение водорода в алканах относится к числу известных, но не распространенных в органической химии превращений.

Эти реакции проходят через атаку электрофила на ВЗМО σ -связей С-С или С-Н алкана с образованием так называемых двухэлектронных трехцентровых связей. Последующий распад этих интермедиатов может проходить по разным маршрутам, в том числе, с выбросом протона и образованием связи атома углерода с электрофилом.

Обычно данный тип превращений проходит в суперкислотных средах и при низких температурах [169]. Дж. Ола и сотрудники показали, что некоторые алканы бромируются по электрофильному механизму действием Br_2/SbF_5 при $-78^\circ C$ [170].

На этих основаниях можно предполагать, что и в исследуемых нами случаях бромирование тетрафторброматами, возможно, протекает по электрофильному механизму. Вероятные пути таких превращений с участием в качестве электрофилов BrF_2^+ и BrF_3 как продуктов распада тетрафторброматов показаны на схеме, представленной на рис. 4.16.

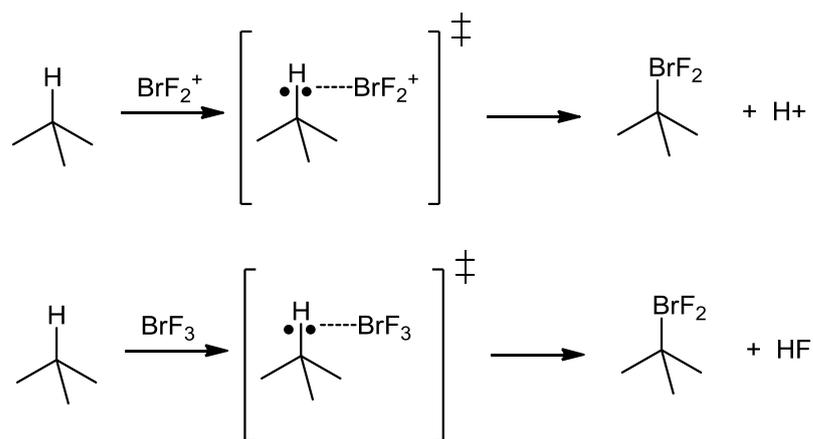


Рис. 4.16. Возможные механизмы электрофильного бромирования алканов.

Алкил-2- λ^3 -дифторброманы в литературе не описаны, но перфторалкил-2- λ^3 -дифторброманы ($R_f\text{BrF}_2$) известны как очень реакционноспособные соединения [171], отсюда вполне ожидаемым является то, что в качестве конечных продуктов реакций по схеме на рис. 4.16 выделяются устойчивые алкилбромиды.

Для оценки корректности предложенного объяснения процессов электрофильного бромирования алканов мы провели квантово-химический анализ стадии образования переходных состояний $[\text{R-H}\dots\text{BrF}_2^+]^\ddagger$ и $[\text{R-H}\dots\text{BrF}_3]^\ddagger$ методом функционала плотности b3Lyp/6-31**G. Соответствующие переходные состояния (ПС) были вычислены, их нестационарный характер подтверждался во всех случаях наличием одной мнимой частоты ИК колебаний и был проверен методом IRC.

В качестве примеров на рис. 4.17, 4.18 приведены молекулярные модели ПС реакции BrF_2^+ и BrF_3 с метаном ($\text{CH}_4\text{BrF}_2^+$, CH_4BrF_3).

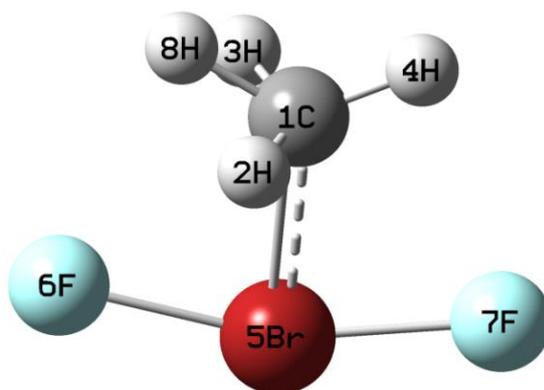


Рис. 4.17. Вычисленное методом b3Lyp/6-31**G строение переходного состояния реакции метана с BrF_2^+ ($\text{CH}_4\text{BrF}_2^+$) (мнимая частота ИК колебаний $-445,4\text{ см}^{-1}$).

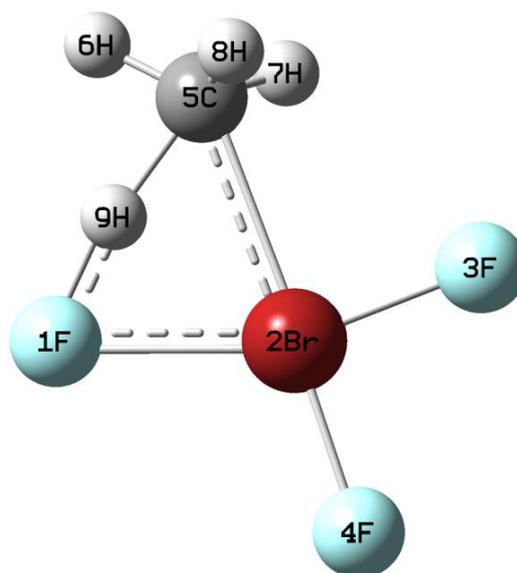


Рис. 4.18. Вычисленное методом b3Lyp/6-31**G строение переходного состояния реакции метана с BrF_3 ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_3$) (мнимая частота ИК колебаний -1352.4 см^{-1}).

Оба переходных состояния корректно отражают процесс связывания атомов брома атакующих электрофилов с атомом углерода CH_4 – происходит уплощение тетраэдрической структуры метана и значимое удлинение одной из С-Н связей как стадии предшествующей отщеплению протона. Длины С-Н связей (Å) для ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_2^+$): 1,118; 1,095 и 1,165 (связь 1С-8Н на рис. 4.17); для ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_3$): 1,090; 1,105; 1,347 (связь 5С-9Н на рис. 4.18). Однако оказалось, что ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_2^+$) обладает существенно большей свободной энергией сравнительно с ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_3$): энтальпия образования ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_2^+$) из метана и BrF_2^+ составляет $+1254,0 \text{ кДж/моль}$, а ΔH ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_3$) из метана и BrF_3 составляет $-229,5 \text{ кДж/моль}$.



Меньшая термодинамическая возможность образования ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_2^+$) связана с тем, что в этой структуре отсутствует акцептор уходящего протона (атом 8Н) (рис. 4.17), в то время как в структуре ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_3$) таким акцептором выступает атом фтора (1F) (рис. 4.18). В результате в ПС ($\text{CH}_4 \text{ BrF}_3$) (рис. 4.18) имеют место закономерные структурные факторы, предшествующие его распаду на CH_3BrF_2 и HF: удлинение связи 5С-9Н до 1.347 Å , короткий контакт уходящего протона с фтором (связь 9Н-1F $1,243 \text{ Å}$) и сильное удлинение связи 2Br-1F

2,167 Å, сравнительно с остальными связями брома с фтором (2Br-3F 1,812 Å, 2Br-4F 1,854 Å).

Тем не менее, несмотря на всю энергетическую выгодность ПС (CH₄ BrF₃), принять его за истинное переходное состояние реакции метана с BrF₃ невозможно по той простой причине, что его энтальпия, как говорилось выше, на 229,5 кДж/моль ниже энтальпии реагентов.

Причина этого заключается в относительно высокой свободной энергии изолированной молекулы BrF₃, используемой в расчетах, в то время как хорошо известно, что фториды галогенов склонны к ассоциации с образованием мостиков –F–BrF₂–F–, а также к самоионизации по уравнению 4.11 [172].



Указанные факторы должны обеспечивать снижение свободной энергии BrF₃, однако ввиду отсутствия соответствующих экспериментальных данных количественно учесть этот стабилизирующий фактор весьма затруднительно. В целом, проведенное квантово-химическое моделирование показывает возможность существования относительно низкоэнергетических переходных состояний подобных (CH₄ BrF₃) и тем самым подтверждает возможность участия BrF₃ (или его ассоциатов) в бромировании алканов по маршруту электрофильного замещения.

Важно отметить при этом, что предложенное объяснение электрофильного бромирования алканов тетрафторброматами не противоречит результатам электрофильного бромирования метиларенов по ароматическому кольцу, но не метильным группам (раздел 4.1.1). Действительно, если в структуре субстрата имеется как ароматическое ядро, так и алкильные группы, электрофильная частица атакует кольцо как наиболее нуклеофильный центр (классический S_E механизм). Только при отсутствии ароматического фрагмента в молекуле субстрата электрофильное бромирование может затрагивать С–Н связи, как предположено выше.

Тем не менее, выдвинутое предположение о таком механизме бромирования остается гипотезой и требует дальнейшего специального изучения, что не входит в задачу настоящей работы.

Каков бы ни был механизм обнаруженной реакции бромирования алканов тетрафторброматами, сама эта реакция необычна условиями осуществления (температуры немногим выше комнатных) и повышенной региоселективностью. В органической химии известно немного методов и реагентов, обеспечивающих региоселективное бромирование алканов. К ним относятся Br_2 в присутствии избытка MnO_2 [173] или каталитических количеств Li_2MnO_2 [174], CBr_4 в присутствии солей меди [175] или в фотохимическом процессе при облучении CBr_4 светодиодами [176]. Из этого следует, что появление нового реагента селективного бромирования алканов представляет и практическую ценность для препаративных синтезов алкилбромидов.

4.5. Выводы к главе 4

По итогам исследования реакционной способности тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к представителям таких классов органических соединений как алканы, ароматические соединения и алкалоиды пуринового ряда можно сделать следующие выводы:

1. Впервые найдены экспериментальные условия, позволяющие проводить контролируемые реакции тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с некоторыми классами органических соединений.

2. Впервые показано, что тетрафтороброматы калия, рубидия, цезия и бария проявляют в исследованных реакциях, как правило, бромирующую, но не фторирующую активность и установлен следующий ряд их реакционной способности в реакциях бромирования ароматических и предельных углеводородов: $\text{KBrF}_4 \leq \text{RbBrF}_4 < \text{CsBrF}_4 < \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

3. Реакции бромирования дезактивированных аренов под действием тетрафтороброматов показывают закономерности, характерные для процессов

электрофильного замещения в ароматическом ряду. При этом для производных толуола не наблюдается бромирования метильных групп. Электрофильное бромирование имидазольного фрагмента происходит также при действии $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ на кофеин с образованием с высоким выходом 2-бромкофеина.

4. При взаимодействии $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с пиридином как π -дефицитным гетероциклическим соединением происходит не бромирование ядра, но образование известного комплексного соединения пиридина с BrF_3 в смеси с BaF_2 . Наличие твердого BaF_2 как инертного разбавителя чрезмерно активного комплекса $\text{Py} \cdot \text{BrF}_3$ впервые позволило обеспечить возможность безопасного и контролируемого применения последнего в органическом синтезе. Так, показано, что данный комплекс может быть использован для эффективного электрофильного бромирования не только дезактивированных, но и активированных аренов, а в случае толуола имеет место необычно высокая *орто*-региоселективность процесса.

5. Установлено, что тетрафторброматы щелочных и щелочноземельных металлов являются реагентами бромирования предельных углеводородов – гомологического ряда алканов C6-C16 и циклогексана. Обнаруженная реакция высокоселективна и проходит в беспрецедентно мягких условиях (температуры немногим выше комнатных) по сравнению с традиционными методами свободно-радикального бромирования насыщенных углеводородов.

6. Сопоставление результатов реакций тетрафторброматов с алкилароматическими углеводородами и алканами заставляет заключить, что механизм бромирования алканов в этих случаях не может быть свободно-радикальным. Предположено, что бромирование алканов тетрафторброматами может проходить по механизму электрофильного замещения путем атаки BrF_2^+ или BrF_3 на C-H связи алканов через промежуточное образование двухэлектронных трехцентровых связей. Данная гипотеза получила определенное подтверждение результатами моделирования процесса квантово-химическими методами функционала плотности (DFT).

Таким образом, в данном разделе впервые показано, что органические соединения способны вступать в определенных условиях в контролируемые реакции с тетрафторброматами щелочных и щелочноземельных металлов. На примере органических соединений разных типов (ароматические и предельные углеводороды, некоторые азотсодержащие гетероциклы, ароматические соли диазония) установлены закономерности этих ранее неизвестных реакций.

Показано, что ароматические и насыщенные углеводороды селективно бромруются, пиридин образует высокорекционноспособный комплекс с BrF_3 , а стирол и *n*-нитробензолдиазоний тозилат подвергаются неселективным превращениям. Обнаружено, что реакции бромирования алканов тетрафторброматами не имеют аналогов среди известных реакций этого типа по активности и повышенной региоселективности (высокая скорость процессов в темноте при температурах чуть выше комнатных по положениям 2 алкильной цепи). Совокупность полученных результатов бромирования аренов и алканов, а также моделирование этих реакций методом DFT указывает, скорее, на электрофильное, чем на свободно-радикальное бромирование, что является редким примером в химии алканов.

Обнаруженные и исследованные реакции тетрафторброматов с органическими соединениями позволили выявить наиболее перспективные направления использования тетрафторброматов как реагентов в органическом синтезе. К ним в первую очередь относятся разработанные необычные методы бромирования парафинов, которые в дальнейшем могут составить научную основу новых методов и технологий активации парафинов, альтернативных существующим в нефтехимии процессам.

Найденный способ получения относительно устойчивой и не чрезмерно реакционноспособной формы комплекса пиридина с BrF_3 существенно расширяет возможности использования этого потенциально ценного реагента во многих областях органического синтеза.

4.6 Экспериментальная часть

Для качественного и количественного состава получаемых продуктов взаимодействия тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с органическими веществами использовались методы газовой хроматографии – масс-спектрометрии, ^1H и ^{13}C ядерного магнитного резонанса, препаративной хроматографии, а так же ИК-спектрометрии [177–180].

ГХ/МС анализ проводился с помощью газового хроматографа Agilent 7890A (Agilent Technologies, США), сопряженного с масс-спектрометром Agilent 5975C (Agilent Technologies, США).

^1H и ^{13}C ЯМР-анализ проводился с использованием спектрометра Bruker AC 300 MHz NMR (Bruker, Германия). В качестве внутреннего стандарта использовался ТМС, растворитель указан в тексте.

Контроль хода реакции и чистоты полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТсХ-П-А-УФ и Silufol UV-254. Детектирование пятен проводили УФ-светом.

ИК-спектры рассматриваемых веществ регистрировались с помощью ИК-Фурье спектрометра Thermo Nicolet 5700 (ThermoFisher Scientific, США).

Рентгено-флуоресцентный анализ продуктов реакций проводился с использованием энерго-дисперсионного рентгено-флюоресцентного спектрометра ARL QUANT'X (ThermoFisher Scientific, США), оснащенного Si(Li) полупроводниковым детектором, охлаждаемым с помощью элемента Пельтье.

Температура плавления определялась с использованием прибора для автоматического определения точки плавления MP 50 (Mettler Toledo, Швейцария).

Элементный анализ проводился с использованием ИСП-МС спектрометра iCAP Q ICP-MS (ThermoFisher Scientific, США).

Характеристика используемых веществ. Все используемые в настоящем разделе органические субстраты имели марку «чда» и подвергались необходимой очистке по известным методикам.

Взаимодействие KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 , $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с Ar-NO_2 (1). Реактивы использовались в количествах, указанных в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Детали экспериментов по изучению взаимодействия тетрафтороброматов и нитробензола

Вещество	Количество вещества, ммоль	Масса, г	Объем, мл
KBrF_4	2	0,39	–
RbBrF_4	2	0,484	–
CsBrF_4	2	0,578	–
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	2	0,898	–
Нитробензол	4	0,492	0,41
Фреон-113	–	–	4,1

Взаимодействие $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с п-нитротолуолом, толуолом и бензолом (2-12). Реактивы использовались в количествах, указанных в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Детали экспериментов по изучению взаимодействия тетрафтороброматов и ряда аренов

Вещество	Количество вещества, ммоль	Масса, г	Объем, мл	Фреон-113, мл
Бензол	4	0,312	0,359	3,6
Толуол	4	0,368	0,428	4,3
ПНТ	4	0,548	–	5
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	2	0,898	–	–

После окончания реакции полученный технический продукт промывался дистиллированной водой для удаления возможных непрореагировавших остатков тетрафтороброматов и фильтровался от нерастворимого осадка на фильтре «белая лента».

Далее полученную органическую фазу обрабатывали 10 мл 10 % раствором нитрита натрия для удаления свободного брома и обрабатывали раствором CaCl_2 с концентрацией 0,7 г/мл для осаждения фторид ионов F^- в виде нерастворимого

осадка CaF_2 . Полученная органическая фаза подвергалась дальнейшему анализу описанными выше методами.

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировались с использованием CDCl_3 в качестве растворителя. ГХ/МС спектры регистрировались при следующих параметрах: температура испарителя составляла $280\text{ }^\circ\text{C}$; температура термостата изменялась от 50 до $250\text{ }^\circ\text{C}$; скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; диапазон сканирования масс $33\text{--}350$ а.е.м.

Взаимодействие $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и пиридина. Для изучения взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с пиридином согласно описанной методике в разделе 4.2 бралась навеска тетрафторобромата бария массой $0,898\text{ г}$ (2 ммоль) и 4 ммоль пиридина ($0,316\text{ г}$; $0,322\text{ мл}$). Элементный анализ продукта проводился методом ИСП-МС с предварительным гидролизом пробы 10 мл дистиллированной воды. Полученный комплекс $\text{Py}\cdot\text{BrF}_3$ без каких-либо дополнительных операций использовался в дальнейших экспериментах.

Взаимодействие $\text{Py}\cdot\text{BrF}_3(\text{BaF}_2)$ с бензолом, толуолом, нитробензолом и *n*-нитротолуолом (1, 2, 6, 10). Изучение взаимодействия комплекса $\text{Py}\cdot\text{BrF}_3(\text{BaF}_2)$ с рядом аренов по описанной ранее методике проводилось с использованием количеств веществ, указанным в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Детали экспериментов по изучению взаимодействия $\text{Py}\cdot\text{BrF}_3$ и ряда аренов

Вещество	Количество вещества, ммоль	Масса, г	Объем, мл	Фреон-113, мл
Бензол	1,92	0,15	0,171	1,7
Толуол		0,178	0,204	2
ПНТ		0,263	–	5
$\text{Py}\cdot\text{BrF}_3$		0,415	–	–

После проведения процесса взаимодействия полученного комплекса с рядом аренов по методике, описанной в разделе 4.2, твердая фракция реакционной массы отделялась декантированием, а жидкая промывалась водой и анализировалась методом ГХ-МС и ^1H и ^{13}C ЯМР. Методика проведения ГХ-МС анализа аналогична описанной выше для ряда аренов.

Взаимодействие $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и 8-бром-1,3,7-триметил-3,7-дигидро-1H-пурин-2,6-диона (13). Использовалось 0,158 ммоль тетрафторобромата бария и 0,316 ммоль органического субстрата. После окончания процесса реагирования полученная реакционная масса подвергалась пробоподготовке по методике, описанной в разделе 4.2 и анализировалась методом ^1H и ^{13}C ЯМР. В качестве растворителя аналогично предыдущим экспериментам использовался CDCl_3 .

Взаимодействие KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 , $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ со стиролом. Использовались количества веществ, указанные в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Детали экспериментов по изучению взаимодействия тетрафтороброматов и нитробензола

Вещество	Количество вещества, ммоль	Масса, г	Объем, мл
KBrF_4	2	0,39	–
RbBrF_4	2	0,484	–
CsBrF_4	2	0,578	–
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	2	0,898	–
Стирол	4	0,416	0,457
Фреон-113	–	–	4,1

Пробоподготовка проводилась по методике, указанной в разделе 4.3.

Взаимодействие KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 , $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с *n*-нитробензолдиазоний тозилатом. Использовались количества веществ, указанные в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Детали экспериментов по изучению взаимодействия тетрафтороброматов и нитробензола

Вещество	Количество вещества, ммоль	Масса, г	Объем, мл
KBrF_4	2	0,39	–
RbBrF_4	2	0,484	–
CsBrF_4	2	0,578	–
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	2	0,898	–

Вещество	Количество вещества, ммоль	Масса, г	Объем, мл
п-нитробензолдиазоний тозилат	4	1,24	–
Фреон-113	–	–	4,1
Ацетонитрил	0,096	3,934	5

В случае взаимодействия *p*-нитробензолдиазоний тозилата по методу Б, органический субстрат растворялся в 10 мл предварительно осушенного ацетонитрила; полученный раствор охлаждался до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и затем к нему порциями добавлялась навеска тетрафторобромата. После окончания взаимодействия в технический продукт добавляется раствор CaCl_2 (0,7 г/л) для осаждения свободных ионов F^- в виде нерастворимого осадка CaF_2 . Экстракция полученных продуктов осуществлялась с помощью этилацетата. Далее полученная органическая фракция упаривалась, взвешивалась и анализировалась с целью определения качественного и количественного состава методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии.

Взаимодействие KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 , $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с н-гексаном, н-октаном и н-деканом. Процессы проводились с использованием количеств упомянутых реагентов, указанных в таблице 4.10

Таблица 4.10 – Детали экспериментов по изучению взаимодействия тетрафтороброматов и алканов (н-гексана, н-октана и н-декана)

Вещество	Количество вещества, ммоль	Масса, г	Объем, мл	Фреон-113, мл
C_6H_{14}	114	9,8	15	150
C_8H_{20}	93	10,6		
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	77	10,9		
KBrF_4	2	0,39	–	–
RbBrF_4	2	0,484	–	–
CsBrF_4	2	0,578	–	–
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	2	0,898	–	–

После описанных в разделе 4.4 стадий пробоподготовки продукты реакций анализировались методом ГХ-МС с абсолютной градуировкой [167]. Тип колонки и параметры анализа были аналогичны, описанному выше.

Взаимодействие $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с рядом алканов C_6H_{14} – $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Упомянутые процессы проводились с участием количеств реагентов, указанных в таблице 4.11. Таблица 4.11 – Детали экспериментов по изучению взаимодействия тетрафтороброматов и ряда алканов C_6H_{14} – $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$

Вещество	Количество вещества, ммоль	Масса, г	Объем, мл	Фреон-113, мл
C_6H_{14}	4	0,344	0,529	5,3
C_7H_{16}		0,4	0,585	5,8
C_8H_{18}		0,456	0,649	6,5
C_9H_{20}		0,512	0,713	7,1
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$		0,568	0,778	7,8
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$		0,624	0,843	8,5
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$		0,68	0,907	9,1
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$		0,736	0,974	10
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	4	0,792	1,04	10,4
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$		0,848	1,1	11
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$		0,904	1,17	12
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	2	0,898	–	–

Определение теплового эффекта взаимодействия углеводородов и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ проводилось аналогично методике, описанной в разделе 3.2 настоящей работы.

3-бромнитробензол (1). Выход 84%. RT: 12,81 мин. MS m/z: 30, 50, 75, 143, 155, 201. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): м.д. 7,439 (1 H, t), 7,841-7,812 (1 H, d, $J=8,7\text{Hz}$), 8,180-8,149 (1 H, d, $J=9,3\text{Hz}$), 8,365 (1 H, s). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): м.д. 122,108; 122,818; 126,677; 130,646; 137,598; 148,72. Температура плавления + 52 °С.

2-бром-4-нитротолуол (2). Выход 87 %. RT: 15,04 мин. MS m/z: 30, 39, 63, 78, 90, 169, 185, 199, 215. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): м.д. 2,5 (3 H, s), 7,4-7,3 (1 H,

d, J=8,4Hz), 8,06-8,04 (1 H, d, J=6Hz), 8,371 (1 H, s). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): м.д. 23,2; 122,2; 124,9; 127,4; 131,1; 145,8; 146,8. Температура плавления +76 °С.

3-бром-1,1'-дифенил (3). Выход 11 %. RT: 16,255 мин. MS m/z: 27, 51, 76, 98, 126, 152, 232

n-бромфторбензол (4). Выход 8 %. RT: 4,95 мин. MS m/z: 25, 37, 50, 62, 75, 95, 174.

дифенил (5). Выход 12 %. RT: 13,721 мин. MS m/z: 27, 39, 51, 63, 76, 89, 102, 115, 128, 139, 154.

бромбензол (6). Выход 16 %. RT: 5,182 мин. MS m/z: 12, 26, 38, 51, 77, 156.

1,2-дибромобензол (7). Выход 34 %. RT: 10,708 мин. MS m/z: 26, 50, 75, 118, 155, 236.

3,6-дибром-1,1'-дифенил (8). Выход 17 %. RT: 19,606 мин. MS m/z: 50, 76, 98, 126, 152, 312.

2-бром-5-фтортолуол (9). Выход 9 %. RT: 7,534 мин. MS m/z: 15, 39, 57, 83, 109, 190.

2-бромтолуол (10). Выход 14 %. RT: 7,771 мин. MS m/z: 27, 39, 51, 65, 77, 91, 170.

2,5-дибромтолуол (11). Выход 24 %. RT: 12,647 мин. MS m/z: 44, 63, 90, 169, 250.

3,4'-диметил-1,1'-дифенил (12). Выход 17%. RT: 16,635 мин. MS m/z: 25, 39, 51, 63, 76, 89, 115, 128, 152, 167, 182.

8-бром-1,3,7-триметил-3,7-дигидро-1H-пурин-2,6-дион (13). Выход 93 %. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): м.д. 3,4 (3 H, s), 3,5 (3 H, s), 3,9 (3 H, s). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): м.д. 27,8; 29,811; 35,5; 107,1; 121,2; 148,8; 151,4; 154,7.

1-(2-бромэтил)-3-фторбензол (14). Выход 12 %. RT: 10,364 мин. MS m/z: 27, 39, 51, 83, 96, 109, 123, 204.

1-этил-2-бром-4-фторбензол (15). Выход 9 %. RT: 11,159 мин. MS m/z: 27, 39, 51, 63, 78, 109, 123, 204.

4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат (16). Выход 19 %. RT: 23,19 мин. MS m/z: 39, 51, 65, 77, 91, 108, 139, 155, 293.

***n*-бромтолуол (17).** Выход 2 %. RT: 7,761 мин. MS m/z: 39, 65, 91, 170.

пентабромтолуол (18). Выход 3 %. RT: 22,363 мин. MS m/z: 43, 61, 87, 123, 166, 203, 147, 326, 407, 486.

2-бромгексан (19). Выход 69 %. RT: 7,612 мин. MS m/z: 15, 27, 43, 57, 69, 85, 103, 121, 135, 164.

2-бромгептан (22). Выход 68 %. RT: 10,622 мин. MS m/z: 29, 41, 57, 69, 83, 93, 99, 107, 121.

2-бромоктан (20). Выход 69 %. RT: 15,02 мин. MS m/z: 15, 29, 41, 43, 55, 57, 71, 113.

2-бромнонан (23). Выход 67 %. RT: 17,66 мин. MS m/z: 15, 29, 43, 57, 71, 85, 127.

2-бромдекан (21). Выход 58 %. RT: 17,73 мин. MS m/z: 29, 43, 57, 69, 85, 97, 107, 212, 135, 149, 163, 220. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): м.д. 3.8, 1H, m, CHBr; 1.7, 5H, m, CH₂CHBrCH₃; 1.25, 12H, (CH₂)₆; 0.8, 3H, t, CH₃.

2-бромундекан (24). Выход 63 %. RT: 18,59 мин. MS m/z: 29, 43, 57, 71, 85, 97, 135, 149, 234.

2-бромдодекан (25). Выход 64 %. RT: 19,43 мин. MS m/z: 29, 43, 57, 71, 85, 99, 113, 127, 149, 169.

2-бромтридекан (26). Выход 65 %. RT: 21,13 мин. MS m/z: 15, 29, 43, 57, 71, 85, 97, 113, 127, 135, 149.

2-бромтетрадекан (27). Выход 68 %. RT: 26,13 мин. MS m/z: 15, 29, 43, 57, 71, 85, 99, 113, 127, 141, 155, 197.

2-бромпентадекан (28). Выход 67 %. RT: 27,42 мин. MS m/z: 29, 43, 57, 71, 85, 97, 11, 135, 149, 165.

2-бромгексадекан (29). Выход 65 %. RT: 27,91 мин. MS m/z: 29, 43, 57, 71, 85, 97, 13, 135, 149, 163, 183, 193, 205, 219, 233, 304.

бромциклогексан (30). Выход 18 %. RT: 11,88 мин. MS m/z: 30, 41, 55, 67, 83, 162.

1,4-дибромциклогексан (31). Выход 3 %. RT: 18,33 мин. MS m/z: 39, 53, 67, 81, 161, 240.

1-бром-2-фторциклогексан (32). Выход 6 %. RT: 13,29 мин. MS m/z: 33, 41, 59, 65, 73, 81, 101, 180.

1,2-дифтор-3-бромциклогексан (33). Выход 6 %. RT: 14,88. MS m/z: 39, 51, 55, 59, 73, 79, 90, 99, 119, 200.

1,4,5-трифтор-3-бромциклогексан (34). Выход 5 %. RT: 14,69 мин. MS m/z: 33, 39, 46, 51, 59, 65, 73, 77, 91, 97, 117, 137, 216.

1,2,4,5-тетрафтор-3-бромциклогексан (35). Выход 1,5 %. RT: 16,58 мин. MS m/z: 39, 59, 69, 77, 91, 97, 115, 135, 155, 178, 234.

5. Выводы

1. Тетрафтороброматы рубидия, цезия и бария являются одними из наиболее перспективных бром-фторирующих реагентов в химии органических соединений. Однако, отсутствие детальных данных об их активности по отношению к основным классам органических соединений сдерживает их применение.

2. Проведен термодинамический анализ взаимодействия фторидов магния, кальция, стронция и бария с жидким трифторидом брома, проведена оценка гранулометрического состава и термической устойчивости полученных продуктов. Установлено наиболее стабильное соединение – тетрафторобромат бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Элементный и фазовый анализ $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ показал соответствие стехиометрическому составу и его высокую чистоту. Впервые экспериментально определена энтальпия образования $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ (-2280 кДж/моль), а также его теплоемкость (240 кДж/моль). С использованием полученных значений проведен термодинамический анализ процесса синтеза тетрафторобромата бария с учетом присутствия в системе фторида водорода с использованием BaF_2 и жидкого BrF_3 . Экспериментально определено значение кажущейся энергии активации процесса взаимодействия фторида бария и жидкого трифторида брома ($13,5$ кДж/моль). Это значение указывает на протекание реакций во внешнедиффузионной области гетерогенного реагирования.

Методами квантово-механических расчетов и кристаллографических изысканий впервые определен тип и параметры кристаллической решетки $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Установлено, что тетрафторобромат бария имеет тетрагональную объемноцентрированную кристаллическую решетку с параметрами: $a = b = 9,65081(11)$ Å, $c = 8,03453(13)$ Å, $V = 748,32(2)$ Å³. В узлах решетки находятся катионы Ba^{2+} , вокруг которых координируются плоско-квадратные анионы BrF_4^- . Полученные кристаллографические данные внесены в международную базу данных ICSD под номерами CSD-428086 и CSD-428087 для сведений,

полученных методами рентгеновской и нейтронной дифракции на поликристаллическом образце соответственно.

Методами совмещенного термогравиметрического и дифференциально-термического анализов детально исследованы процессы термического разложения продуктов взаимодействия фторидом магния, кальция и стронция с жидким трифторидом брома, а так же тетрафторобромата бария. По соответствующему пику определена температура плавления $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, равная 182 °С.

Исследованы некоторые физико-механические свойства $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, необходимые для паспортизации соединений: дисперсный состав, истинная и насыпная плотности. Показано укрупнение размера частиц по сравнению с исходными соединениями вследствие интенсивной агломерации.

Значения величин термодинамических функций, физико-механические и термические свойства тетрафторобромата бария, определённые в работе и перечисленные в выводах 1–5, представлены в таблице:

Свойство	Значение
$\Delta_f H^\circ (298)$, кДж/моль	–2280
$S^\circ (298)$, Дж/(моль·К)	238
$C_p^\circ (298)$, Дж/(моль·К)	516
$t_{\text{пл}}$, °С	182
Плотность:	
– истинная, г/см ³	3,93
– насыпная, г/см ³	1,34
Кристаллографические данные:	
– сингония	Тетрагональная
– пространственная группа	$I\bar{4}$
– a, b, c, Å	9,65081(11), 9,65081(11), 8,03453(13)
– объем элементарной ячейки, Å ³	748,32(2)

3. Впервые изучена реакционная способность тетрафтороброматов редких элементов, а именно RbBrF_4 и CsBrF_4 , а так же тетрафтороброматов калия и бария по отношению к органическим соединениям, на примере ряда алканов, ароматических углеводородов; найдены условия контролируемого протекания процессов. Все стабильные при нормальных условиях тетрафтороброматы могут быть расположены в соответствующем ряду по мере увеличения своей активности по отношению к органическим соединениям $\text{KBrF}_4 \leq \text{RbBrF}_4 < \text{CsBrF}_4 < \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

4. Установлено, что $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ как и остальные тетрафторброматы щелочных металлов является реагентом бромирования предельных углеводородов – гомологического ряда алканов C6-C16 и циклогексана. Обнаруженная реакция высокоселективна и проходит в беспрецедентно мягких условиях (температуры немногим выше комнатных) сравнительно с традиционными методами свободно-радикального бромирования насыщенных углеводородов. Сопоставление результатов реакций тетрафторброматов с алкилароматическими углеводородами и алканами позволяет заключить, что механизм бромирования алканов в этих случаях не может быть свободно-радикальным. Можно предположить, что бромирование алканов тетрафторброматами проходит по механизму электрофильного замещения путем атаки BrF_2^+ или BrF_3 на C-H связи алканов через промежуточное образование двухэлектронных трехцентровых связей.

Реакции бромирования дезактивированных аренов под действием как $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, так и других тетрафтороброматов показывают закономерности, характерные для процессов электрофильного замещения в ароматическом ряду. При этом для производных толуола не наблюдается бромирования метильных групп. Электрофильное бромирование имидазольного фрагмента происходит также при действии $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ на кофеин с образованием с высоким выходом 2-бромкофеина.

При взаимодействии $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с пиридином как π -дефицитным гетероциклическим соединением происходит не бромирование ядра, но образование известного комплексного соединения пиридина с BrF_3 в смеси с BaF_2 .

Наличие твёрдого BaF_2 как инертного разбавителя чрезмерно активного комплекса $\text{Ru} \cdot \text{BrF}_3$ впервые позволило обеспечить возможность безопасного и контролируемого применения последнего в органическом синтезе. Так, показано, что данный комплекс может быть использован для эффективного электрофильного бромирования не только дезактивированных, но и активированных аренов, а в случае толуола имеет место необычно высокая *орто*-региоселективность процесса.

Список литературы:

1. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф. и др. Химия галоидных соединений фтора. М.: Наука. 1968. – 348 с.
2. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов. // ЖАХ. – 2001. – Т. 56. – №2. – С. 118–142.
3. Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., Жерин И.И., Калайда Р.В. и др. Объемные свойства IF_5 и BrF_3 . Сообщение 1. Давление насыщенного пара пентафторида иода // Изв. ТПУ. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 252–262.
4. Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., Жерин И.И., Калайда Р.В. и др. Объемные свойства IF_5 и BrF_3 . Сообщение 2. Давление насыщенного пара трифторида брома. // Изв. ТПУ. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 263–268.
5. Жерин И.И. Фториды галогенов в технологии ядерного топлива. Синтез и применение // Изв. ТПУ. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 18–23.
6. Бойко В.И., Данейкин Ю.В., Жерин И.И. и др. Применение фторидно-дистилляционных методов для переработки отработанного ядерного топлива // Изв. ТПУ. – 2010. – № 11/2. – С. 4-9.
7. Фиалков Я.А. Межгалоидные соединения. – Киев: Издательство АН УССР, 1958. – 392 с.
8. Никитин И.В. Фториды и оксифториды галогенов. – М.: Наука, 1989. – 118с.
9. Ruff O., Ascher E. Das Chlorfluorid // Z. Anorg. Chem. –1928. – Vol. 176. – P. 258–270.
10. Ruff O. Zu der Arbeit „Fraktionierte Fällung V; der Einschluß von Fremdstoffen in Kristallgitter“ // Z. Anorg. Chem. – 1931. – Vol. 195. – № 1. – P. 60.
11. Ruff. O. Neues aus der Chemie des Fluors // Angew. Chem. – 1933. – Vol. 46. – № 47. – P. 739–742.
12. Ruff O., Heinzelmann A. Über das Uranhexafluorid // Z. Anorg. Chem. –1911. – Vol. 72. – P. 63–84.

13. Ruff O., Ascher E. Das Chlorfluorid // Z. Anorg. Chem. –1928. – Vol. 176. – P. 258–270.
14. Katz S., Barr J. Gas Titrations // Anal. Chem. – 1953. – Vol. 25. – № 4. – P. 619–624.
15. Christe K. Reactions of chlorine fluorides with hydroxyl compounds // Inorg. Chem. – 1972. – Vol. 11. – № 6. – P. 1220–1222.
16. Schack C. New synthesis of chlorine nitrate // Inorg. Chem. – 1967. – Vol. 6. – № 10. – P. 1938–1939.
17. Schack C., Maya W. Chloroxyperfluoroalkanes // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91. – № 11. – P. 2902–2907.
18. Joung D., Anderson J., Gould D., Fox W. Perhaloalkyl hypochlorites and pentafluorosulfur hypochlorite. II. Preparation of perfluoro-tert-butyl hypochlorite and related compounds // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 92. – № 8. – P. 2313–2316.
19. Majid A. Shreeve J. Trifluoromethylsulfinyl esters of fluorinated alcohols // Inorg. Chem. – 1974. – Vol. 13. – № 11. – P. 2710–2714.
20. Ratcliffe C., Hardin V., Anderson L. Preparation and properties of chloroperoxytrifluoromethane // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 93. – № 16. – P. 3886–3888.
21. Walker N., Martenau D. Direct synthesis of fluorocarbon peroxides. III. Addition of chloroperoxytrifluoromethane to olefins // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97. – № 1. – P. 13–17.
22. Schack C., Christe K. Fluoroacyl hypochlorites and ester derivatives // J. Fluor. Chem. – 1978. – Vol. 12. – № 4. – P. 325–330.
23. Katsuhara J., Marteau D. Stereochemistry of the reaction of chlorine(I) trifluoromethanesulfonate with alkenes and alkyl halides // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101. – № 4. – P. 1039–1040.
24. Bougon M., Carles M., Aubert J. Réaction du trifluorure de chlore avec l'eau // J. Compt. Rend. – 1967. – T. 265 (C). – P. 179-184.

25. Gambaretto P., Napoli M. The reactions of chlorine monofluoride with unsaturated compounds and the dehydrohalogenation of some of the derivatives // *J. Fluor. Chem.* – 1976. – Vol. 7. – № 6. – P. 569–580.
26. Peterman K., Shreeve J. Reactions and photochemistry of some fluorinated amines and imines // *J. Inorg. Chem.* – 1975. – Vol. 14. – № 6. – P. 1223–1228.
27. Clifford A., Zailenga G. Preparation and properties of pentafluorosulfanyldichloramine, SF_5NCl_2 // *J. Inorg. Chem.* – 1969. – Vol. 8. – № 4. – P. 979–980.
28. Schack C., Wilson R. Chlorine monofluoride. Reactions with sulfur oxides // *J. Inorg. Chem.* – 1970. – Vol. 9. – № 2. – P. 311–314.
29. Schack C., Wilson R. Chloroxysulfur pentafluoride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol. 91. – № 11. – P. 2907–2911.
30. Yu S., Shreeve J. Sulfur(VI)-nitrogen compounds which contain trifluoromethyl sulfur tetrafluoride(1-) // *J. Inorg. Chem.* – 1976. – Vol. 15. – № 1. – P. 14–17.
31. Молдавский Д.Д., Темченко В.Г. Получение некоторых N-хлор соединений с помощью монофтористого хлора // *Ж. общ. химии.* – 1969. – Т. 39. – С. 1393–1398.
32. Sprenger G., Wright K., Schreeve J. Polar additions of chlorine monofluoride and chlorine fluorosulfate to fluorinated isocyanates // *J. Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – № 12. – P. 2890–2893.
33. Swindell R., Laborowsky R., Schreeve J. Chlorine monofluoride addition to halo imines. Magnetic nonequivalence in some perfluoroamines // *J. Inorg. Chem.* – 1971. – Vol. 10. – № 8. – P. 1635–1638.
34. Kirchmeier R., Lasouris U., Schreeve J. Polar and free-radical additions of fluorinated species to unsaturated carbon-nitrogen systems // *J. Inorg. Chem.* – 1975. – Vol. 14. – № 3. – P. 592–596.
35. Gould D., Anderson L., Joung D., Fox W. Perhaloalkyl hypochlorites and pentafluorosulfur hypochlorite. I. Preparation and properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. – № 6. – P. 1310–1313.

36. Veyre R., Quenault M., Eyraud C. Réactions chimiques de composés fluorés adsorbés // J. Compt. Rend. – 1969. – Т. 268 (C). – P. 1480-1485.
37. Мухаметшин Ф.М. Успехи химии фторорганических гипогалогенидов и родственных соединений // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – С. 1261–1288.
38. Kirchmeier R., Sprenger G., Schreeve J. $(CF_2NCl)_3$, a new mild fluorinating reagent // J. Inorg. Nucl. Chem. Letters. – 1975. – Vol. 11. – № 10. – P. 699–703.
39. Hynes J., Austin T. The Addition of Chlorine Monofluoride to Fluorinated Nitriles // J. Inorg. Chem. – 1966. – Vol. 5. – № 3. – P. 488–489.
40. Joung D., Anderson J., Fox W. Chloroimines chlorination using ClF // Chem. Commun. – 1970. – Vol. 11. – № 7. – P. 395–398.
41. Peterman K., Schreeve J. Amide and fluoroxy derivatives of N-perfluoroacylhexafluoroisopropylideneimines // J. Inorg. Chem. – 1974. – Vol. 13. – № 11. – P. 2705–2709.
42. Богуславская Л.С. Сопряженное галоидирование непредельных соединений. V. Хлорфторирование и хлорметоксилирование 2-фтор и 2-хлораллилхлоридов // Ж. орг. химии. – 1971. – Т. 7. – С. 1811–1820.
43. De Marco R., Kovacina T., Fox W. Polyfluoroalkyl chloro- and fluorosulfites // J. Fluor. Chem. – 1975. – Vol. 6. – № 1. – P. 93–104.
44. Shaw G., Seaton D., Bissel E. Fluorine-Containing Nitrogen Compounds. IV. Hexafluoro-1,3,5-trichloro-1,3,5-triazacyclohexane // J. Org. Chem. – 1961. – Vol. 26. – № 11. – P. 4765–4767.
45. Богуславская Л.С., Чуваткин Н.Н., Пантелеева И.Ю., и др. Реакции монофторида хлора. I. Электрофильное присоединение монофторида хлора к замещенным алканам // Ж. орг. химии. – 1980. – Т. 16. – С. 2525–2532.
46. Богуславская Л.С., Чуваткин Н.Н., Пантелеева И.Ю. Реакции монофторида хлора. IV. Присоединение монофторида хлора к галогензамещенным алкенам // Ж. орг. химии. – 1982. – Т. 18. – С. 2082–2093.
47. Schack C., Christe K. Introduction of functional groups into some chlorofluorocarbon ethers // J. Fluor. Chem. – 1979. – Vol. 14. – № 6. – P. 519–522.

48. Katsuhara J., Marteau D. Synthesis of haloalkyl esters of trifluoromethanesulfonic acid by the regio- and stereospecific addition of chlorine(I) and bromine(I) trifluoromethanesulfonate to alkenes // *J. Org. Chem* – 1980. – Vol. 45. – №. 12. – P. 2441–2446.
49. Schack C., Christe K. Reactions of Electropositive Chlorine Compounds with Fluorocarbons // *Israel J. Chem.* – 1978. – Vol. 17. – № 1. – P. 20–30.
50. Schreeve J. Reactions of Electropositive Chlorine Compounds with Fluorocarbons // *Add. Chem. Res.* – 1973. – Vol. 6. – № 11. – P. 387–392.
51. Katsuhara J., Marteau D. Synthesis of perfluoroalkyl trifluoromethanesulfonates from perfluoroalkyl halides. Substitutive electrophilic dehalogenation with chlorine(I) and bromine(I) trifluoromethanesulfonates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102. – № 8. – P. 2681–2686.
52. Katsuhara J., Marteau D. Direct synthesis of fluorocarbon peroxides. III. Addition of chloroperoxytrifluoromethane to olefins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97. – № 1. – P. 13–17.
53. Фокин А.В., Студнев Ю.Н., Кузнецова Л.Д., Кротович И.Н. Реакции пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов с органическими соединениями // *Успехи химии.* – 1982. – Т. 51. – С. 1258–1286.
54. Fokin A.V., Studnev Ju. V., Rapkin A.I.. Some reactions of chlorine and iodine fluorosulfates // *J. Fluor. Chem.* – 1981. – Vol. 18. – № 4. – P. 553–572.
55. Schack C., Christe K. Halogen fluorosulfate reactions with fluorocarbons // *J. Fluor. Chem.* – 1980. – Vol. 16. – № 1. – P. 63–73.
56. Николаев Н.С., Малюков И.М. Исследование системы $\text{ClF}_3\text{--HF}$ // *Ж. неорг. химии.* – 1957. – Т. 2. – С. 1587–1589.
57. Rondestvedt C. Organic polyvalent iodine. Perfluoroalkyl iodide polyfluorides. I. Preparation and properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. – № 11. – P. 3054–3061.
58. Ruff. O., H. Über ein neues Chlorfluorid- ClF_3 // *Z. Anorg. Chem.* – 1930. – Vol. 190. – № 1. – P. 270–276.

59. Leech H., Burnett R. Explosive paraffin- ClF_3 mixture // Патент Соед. Кор. Брит. и Ирл. № UK 633678, 1949.
60. Ellis J., Musgrave W. Halogenation in the liquid phase by means of chlorine trifluoride // J. Chem. Soc. – 1950. – P. 3608–3612.
61. Chambers R., Heyes S., Musgrave W. An anomalous hunsdiecker reaction of 3,3-diphenylpropionic acid // Tetrahedron L. – 1951. – Vol. 4. – № 14. – P. 891–895.
62. Pews R., Davis P. High density fluids // Патент США № US 3651155 A, 1972.
63. Smith D. Chlorine Pentafluoride // Science. – 1963. – Vol. 141. – № 3585. – P. 1039–1040.
64. Zefirov N.S., Sadovaja N.K., Maggeramov A.M. et. al. New method for increasing of electrophilicity of weak electrophiles in addition reactions : Wagner-Meerwein rearrangement in a reaction of 2,4-dinitrobenzenesulfonyl chloride with norbornene+ // Tetrahedron. – 1975. – Vol. 31. – № 23. – P. 2948–2952.
65. Ruff O., Braida A. Das Bromfluorid BrF // Z. Anorg. Chem. – 1933. – Vol. 214. – № 1. – P. 81–90.
66. Ruff O. Neues aus der Chemie des Fluors // Angew. Chem. – 1933. Vol. 46. – № 47. – P. 739–742.
67. Frey R., Redington R., Aljibury A. Infrared Spectra of Matrix-Isolated ClF_3 , BrF_3 , and BrF_5 ; Fluorine Exchange Mechanism of Liquid ClF_3 , BrF_3 , and SF_4 // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 54. – P. 344–350.
68. Christe K., Curtis E., Pilipovich D. Vibrational spectrum of bromine trifluoride // Spectrochim. Acta. – 1971. – Vol. 27A. – P.931–936.
69. Chambers D., Musgrave W., Savory J. Bromine monofluoride and organic moeties // Proc. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 3. – P. 123–125.
70. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2010. – 156 с.
71. Rozen S. Selective reactions of Bromine trifluoride in Organic Chemistry // Adv. Anal. Catal. – 2010. – Vol. 352. – P. 2691–2707.

72. Labeau H. Interaction of BrF_3 with organic solvents // *J. Phys. Chem.* – 1906. – Vol. 10. – P. 419–422.
73. Mcbee E., Lindgren V., Ligett W. Aromatic Fluorocarbons // *J. Ind. Eng. Chem.* – 1947. – Vol. 39. – № 3. – P. 378–380.
74. Chambers D., Musgrave W., Savory J. Mixtures of halogens and halogen polyfluorides as effective sources of the halogen monofluorides in reactions with fluoro-olefins // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P. 3779–3786.
75. Stevens T. Notes- Fluorination of Some Nitriles and Ketones with Bromine Trifluoride. // *J. Org. Chem.* – 1961. – Vol. 26 – № 5. – P. 1627–1630.
76. Baker M., Ruzicka J. Adding bromine trifluoride to malononitrile in a sealed vessel // Патент США № US 5789630 A, 1996.
77. Lehman E., Naumann D., Schmeisser M. Eine neue Methode zur präparativen Darstellung von reinem Bromtrifluorid // *Z. Anorg. Chem.* – 1972. – Vol. 388. – № 1. – P. 1–3.
78. Boguslavskaya L.S., Kartashov A.V., Chuvatkin N.N. Halogenation by halogen fluorides // *Zhur. Organich. Khim.* – 1989. – Vol. 25. – P. 2029–2041.
79. Богуславская Л.С., Карташов А.В., Чуваткин Н.Н. Селективное замещение водорода у насыщенного атома углерода под действием окислителей // *Успехи химии.* – 1990. – Т. 59.– № 6. – С. 865–886.
80. Rozen S., Lerman O. Bromination of deactivated aromatic compounds using BrF_3 without catalyst // *J. Org. Chem.* – 1993. – Vol. 58. – № 1. – P. 239–240.
81. Rozen S. Attaching the fluorine atom to organic molecules using BrF_3 and other reagents directly derived from F_2 // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 38. – № 10. – P. 803-812.
82. Rozen S. A novel carbonyl to CF_2 transformation using BrF_3 // *J. Org. Chem.* – 1994. – Vol. 59. – № 11. – P. 2918.
83. Rozen S. General method for the preparation of β,β -difluoroacrylates using BrF_3 // *J. Org. Chem.* – 2004. – Vol. 69. – № 25. – P. 8786–8788.

84. Rozen S. A novel method for the preparation of α,α' -difluoroesters and acids using BrF_3 // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68. – № 21. – P. 8287–8289.
85. Rozen S. Constructing OCF_2O moiety using BrF_3 // J. Org. Chem. – 2008. – Vol. 73. – № 17. – P. 6780–6783.
86. Rozen S. Preparation of Alkyl and Aryl Chlorodifluoromethyl Ethers Using BrF_3 // Eur. J. Org. Chem. – 2008. – Vol. 2008. – № 17. – P. 2875–2880.
87. Rozen S., Sasson R. Bromofluorination of olefins using BrF_3 ; an efficient route for fluoroalkenes and fluoroamines // J. Fluor. Chem. – 2006. – Vol. 127. – № 7. – P. 962–965.
88. Rozen S., Youlia Hagooly. Pyridine· BrF_3 , the missing link for clean fluorinations of aromatic derivatives // Org. Lett. – 2012. – Vol. 14. – № 4. – P. 1114–1117.
89. Banks A., Emeleus J., Haszeldine R., Karrigan V. The reaction of bromine trifluoride and iodine pentafluoride with carbon tetrachloride, tetrabromide, and tetraiodide and with tetraiodoethylene // J. Chem. Soc. Resumed. – 1948. – P. 2188–2190.
90. Halpern D. Fluorinated anesthetics show how advances in technology control pharmaceutical development // J. Fluor. Chem. – 2002. – Vol. 112. – P. 47–53.
91. Schmeisser M., Scharf E. Über Jodtrifluorid JF_3 und Jodmonofluorid JF // Angew. Chem. – 1960. – Vol. 72. – № 9. – P. 324.
92. Schmidt H., Meinert H. Zur Darstellung von Salzen mit positiv einwertigen Halogen-Kationen // Angew. Chem. – 1959. – Vol. 71. – № 3. – P. 126–127.
93. Schmidt H., Meinert H. trans-1-Fluor-2-jod-cyclohexan durch Anlagerung von Jodmonofluorid an Cyclohexen // Angew. Chem. – 1960. – Vol. 72. – № 14. – P. 493.
94. Hauptschein M., Braid C., Fainberg A. Addition of Iodine Halides to Fluorinated Olefins. II. The Addition of Iodine Monofluoride to Halogenated Olefins // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 63. – № 10. – P. 2383–2386.
95. Chambers D., Musgrave W., Savory J. The Addition of Iodine Monofluoride to Perhalogenated Olefins // Proc. Chem. Soc. – 1961. – P. 113.

96. Simons J., Brice H. Fluorocarbon mono-iodides and method of making // Патент США № US 2614131 A, 1952.
97. Schmeisser M., Pammer E. Über das Bromylfluorid BrO_2F Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (V) // *Angew. Chem.* – 1955. – Vol. 67. – № 5. – P. 156.
98. Kammerer H. Notizen // *J. prakt. Chem.* – 1862. – Vol. 85. – P. 452–464.
99. Ruff O., Keim R. Das Jod-7-fluorid // *Z. Anorg. Chem.* – 1930. – Vol. 193. – № 1. – P. 176–186.
100. Simons J., Band R., McArthur R. The Preparation and Properties of Certain Trifluoromethyl Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – Vol. 62. – № 12. – P. 3477–3480.
101. Sharpe. A. G., Emeleus H. J. Chemistry of inter-halogen compounds. Part I. The reaction of bromine trifluoride with metallic halides // *J. Chem. Soc. Resumed.* – 1948. – P. 2135–2138.
102. Haszeldine R. The reactions of fluorocarbon radicals. Part I. The reaction of iodotrifluoromethane with ethylene and tetrafluoroethylene // *J. Chem. Soc.* – 1949. – P. 2856–2861.
103. Scott A., Bunnet J. New Compounds. A Dioxanate of Iodine Pentafluoride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1942. – Vol. 64. – № 11. – P. 2727.
104. Rogers M., Meyer W. Molecular complexes of some interhalogen compounds // *J. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 66. – № 8. – P. 1397–1401.
105. Stevens T. Notes- Amine Oxidations with Iodine Pentafluoride. Preparation of Azoisobutane // *J. Org. Chem.* – 1961. – Vol. 26. – № 7. – P. 2531–2533.
106. Michaelsen J., Wall L. Further studies on the pyrolysis of polytetrafluoroethylene in the presence of various gases // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* – 1957. – Vol. 58. – № 6. – P. 327–331.
107. Schumb W., Lynch M. Iodine Heptafluoride // *J. Ind. Eng. Chem.* – 1950. – Vol. 42. – № 7. – P. 1383–1386.
108. Christe K.O., Schack C.J. Tetrafluorobromate(III) anion, BrF_4^- // *Inorg. Chem.* 1970. – Vol. 9. – № 8. – P. 1852–1858.

109. Ivlev S. I. , Woidy P., Sobolev V. I., Zherin I. I., Ostvald R. V., Kraus F. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate CsBr_2F_7 and the Monobromate CsBrF_4 // *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie.* – 2013. – Vol. 639. – № 15. – P. 2846–2850.
110. Ivlev S., Woidy P., Kraus F. et al. Tetrafluorobromates for Urban Mining of Noble Metals: A Case Study on Iridium Metal // *Eur. J. Fluor. Chem.* – 2013. – Vol. 2013. – № 28. – P. 4984–4987.
111. Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Диаграмма состояния системы $\text{KF}-\text{BrF}_3$ // *Изв. ТПУ.* – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 38-41.
112. Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В. и др. Квантово-химическое обоснование формы аниона BrF_4^- в составе тетрафторобромата калия // *Фунд. иссл.* – 2013. – № 8. – С. 610–614.
113. Попов А.И., Киселев Ю.М., Суховерхов В.Ф., Чумаевский Н.А., Краснянская О.А., Садикова А.Т. Изучение термической устойчивости тетрафторброматов (III) щелочных металлов // *ЖНХ.* 1987. Т. 32. № 5. С. 1007-1012.
114. Опаловский А.А. Фторогалогенаты щелочных металлов // *Успехи химии.* – 1967. – Т. 36. – № 10. – С. 1675-1698.
115. Gutmann V. Die chemie in bromfluorid // *Angew. Chem.* – 1950. – Vol. 62. – № 13/14. – P. 312–315.
116. Губкина Н.И., Соколов С.В., Крылов Е.И. Фториды с высокой окисляющей способностью и их применение для получения фторорганических соединений // *Успехи химии.* – 1966. – Т. 35. – № 12. – С. 2219–2242.
117. Киселев Н.И., Лапшин О.Н., Садикова А.Т. и др. Получение безводных фторидов натрия и бария по реакции термораспада их соединений с трифторидом брома // *Высокочистые вещества.* – 1987. – № 3. – С. 178–182.
118. Ивлев С.И. Синтез и физико-химические свойства тетрафтороброматов щелочноземельных металлов: дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2014. – 137 с.

119. ТУ 2621-141-05807960-2001. Магний фтористый. – 2001.
120. ТУ 6-09-5335-88. Кальций фтористый. – 1988.
121. ТУ 6-09-1434-77. Стронций фтористый. – 1977.
122. ГОСТ 7168-80. Реактивы. Фторид бария. Технические условия. – Издательство стандартов, 1980.
123. ГОСТ 4109-79. Реактивы. Бром. Технические условия. – Издательство стандартов, 1979.
124. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. – М.: Наука, 1980. – 244 с.
125. ГОСТ 23844-79. Фреон–113. Технические условия. – Издательство стандартов, 1979.
126. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. изд. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
127. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Федоров В.Е. и др. Образование интеркалированных соединений в системах "графит–фторокислитель" // Современ. неорг. фториды: Сб. трудов I Междунар. сиб. семинара ISIF–2003 по сов-ным неорг. фторидам. – Новосибирск, 2003. – С. 177–180.
128. STOE WinXPow. – Darmstadt: Stoe & Cie GmbH, 2011.
129. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Jana 2006. The Crystallographic Computing System. – Praha, Czech Republic, 2006.
130. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
131. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
132. Иванова Л.И. Зависимость между теплоемкостью твердых веществ и температурой первого фазового перехода // ЖФХ. – 1961. – Т. 35. – №9. – С. 2120–2122.

133. Суховерхов В.Ф., Таканова Н.Д. Определение фтора, брома, щелочного металла и сурьмы во фторидах брома и их комплексных соединениях // Журнал аналитической химии. – 1978. – Т. 33. – № 7. – С. 1365–1369.
134. Николаев Н.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И. и др. Аналитическая химия фтора. – М.: Наука, 1970. –196 с.
135. Фрумина Н.С. Аналитическая химия бария. – М.: Наука. – 1977. – 199 с.
136. Ivlev S., Sobolev V., Markus H. et al. Synthesis and Characterization of Barium Tetrafluoridobromate(III) $Ba(BrF_4)_2$ // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 2014. – № 36. – P. 6261–6267.
137. Горбачёв С.В. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
138. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта. – Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1994.
139. Никольский Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. – Л.: Химия, 1987. – 879 с.
140. Соболев В. И. , Оствальд Р. В. , Ивлев С. И. , Шагалов В. В. , Жерин И. И. Синтез бария фторобромата (III) с применением жидкого трифторида брома и исследование его основных физико-химических свойств // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 11. – С. 24 – 27.
141. Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И., Ивлев С.И., Соболев В.И. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия с использованием трифторида брома // Известия вузов. Физика. – 2012. Т. 55. – № 2-2. – С. 60 – 64.
142. Соболев В.И., Ивлев С.И., Шагалов В.В. и др. Разработка установки для создания осушенной атмосферы путём сорбции влаги воздуха на цеолите // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 96–99.

143. Muller B.G. Neue Fluoroaurate(III) // *Z. Anorg. Chem.* – 1987. – Vol. 555. – P. 57–63.
144. Попов А.И., Киселёв Ю.М., Суховерхов В.Ф. и др. Изучение термической устойчивости тетрафтороброматов(III) щелочных металлов // *Журнал неорганической химии.* – 1987. – Т. 32. – № 5. – С. 1007–1012.
145. Mahjoub A.R. et al. The Structure of BrF_6^- and Related Compounds // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1989. – Vol. 28. – № 11. – P. 1526–1527.
146. Edwards A.J., Jones G.R. Fluoride crystal structures. Part VIII. Neutron diffraction studies of potassium tetrafluorobromate(III) and potassium tetrafluoroaurate(III) // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* – 1969. – P. 1936–1938.
147. Dovesi R., Saunders V. R., Roetti R., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N. M., Bush I. J. et al. // *CRYSTAL14 User's Manual*, University Of Torino, Torino, 2014.
148. R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco. *CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids* // *Int. J. Quantum Chem.* – 2014. – Vol. 114. – P. 1287–1317.
149. Wang Y., Wang J. J., Wang W. Y., Mei Z. G., Shang S. L., Chen L. Q. and Liu Z. K. A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials // *J. Phys.: Condens. Matter* . – 2010. – Vol. 22. – Art. № 202201.
150. Farooq U., Ali Shah, A.-H., Wirth T. Hypervalent Bromine Compounds: Smaller, More Reactive Analogues of Hypervalent Iodine Compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 1018–1020.
151. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 464 с.
152. Naumann D., Lehmann E.. Neue untersuchungen zur preparativen darstellung von brommonofluorid: darstellung und eigenschaften des brommonofluorid-pyridin-komplexes // *J. Fluor. Chem.* – 1975. – Vol. 5. – P. 307–321.

153. Huang Z., Li F., Chen B., Lu T., Yuan Y., Yuan G. A Sustainable Process for Catalytic Oxidative Bromination with Molecular Oxygen // *Chem SusChem*. – 2013. – Vol. 5. – P. 1337–1340.
154. Delgado-Abad T., Martinez-Ferrer J., Reig-Lopez J., Mello R., Acerete R., Asensio G., Gonzalez-Nunez M. E. On the ionizing properties of supercritical carbon dioxide: uncatalyzed electrophilic bromination of aromatics // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – P. 51016–51021.
155. Gaude D., Gellon G., Le Goaller R., Pierre J.-L. Influence de la complexation sur la réactivité de nitrates d'halogènes // *Can. J. Chem*. – 1989. – Vol. 67. – P. 104–108.
156. Rahman A., Jonnalagadda S. B. Simple and Efficient System for the α -Bromination of a β -Ketoester by Using N-Bromosuccinimide in the Presence of Silica-Supported NaHCO₃ as the Heterogeneous Catalyst: An Environmentally Benevolent Approach // *Synth. Commun*. – 2012. Vol. 42. – P. 1091–1100.
157. Rad M. N. S., Behrouz S. Nekoei A.-R. 8-Bromocaffeine (8-BC): A New Versatile Reagent for Conversion of -Aldoximes into Nitriles // *Synlett*. – 2012. – Vol. 23. – P. 1191–1198.
158. Pawlowski M., Chlon G., Obniska J., Zejc A., Charakchieva-Minol S., Mokrosz M. J. Synthesis, 5-HT_{1A} and 5-HT_{2A} receptor affinity of new 1-phenylpiperazinylpropyl derivatives of purine-2,6- and pyrrolidine-2,5-diones // *II Farmaco*. – 2000. – Vol. 55. – P. 461–468.
159. Valkova I., Zlatkov A., Nedza K., Doytchinova I. Synthesis, 5-HT_{1A} and 5-HT_{2A} receptor affinity and QSAR study of 1-benzhydryl-piperazine derivatives with xanthine moiety at N₄ // *Med. Chem. Res*. – 2012. – Vol. 21. – P. 477–486.
160. Liang S., Zhang R.-Y., Xi L.-Y., Chen S.-Y., Yu X.-Q. Sulfonylation of Five-Membered Heterocycles via an S_NAr Reaction // *J. Org. Chem*. – 2013. Vol. 78. – P. 11874–11880.
161. Aikawa K., Nakamura Y., Yokota Y., Toya W., Mikami K. Stable but Reactive Perfluoroalkylzinc Reagents: Application in Ligand-Free Copper-Catalyzed Perfluoroalkylation of Aryl Iodides // *Chem. Eur. J*. – 2015. Vol. 21. – P. 96–100.

162. Lynas-Gray J.I., Simonsen J.L. The action of bases on 1-diazoanthraquinone-2-sulphonate and its derivatives // *J. Chem. Soc.* – 1943. – P. 45.
163. Pritchard R. R., Simonsen J. L. The sulphonation of mesobenzanthrone and some of its derivatives // *J. Chem. Soc.* – 1938. – P. 2047-2052.
164. Ferguson, K.C. Okafo, E.N. Whittle, E., Bond dissociation energies from equilibrium studies Part 4.-The equilibrium $\text{Br}_2 + \text{CH}_4 = \text{HBr} + \text{CH}_3\text{Br}$. Determination of $D(\text{CH}_3\text{-Br})$ and $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{Br}, \text{g})$ // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* – 1973. – Vol. 69. – P. 295–301.
165. Midgley G., Thomas C. B. Selectivity of radical formation in the reaction of carbonyl compounds with manganese (III) acetate // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* – 1987. – P. 1103–1108.
166. Марч Дж. Органическая химия. – М.: Мир. – 1987. – Т. 3. – С. 54.
167. Periana R.A., Mirinov O., Taube D.J., Gamble S. High yield conversion of methane to methyl bisulfate catalyzed by iodine cations // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2376–2377.
168. Ochiai M., Miyamoto K., Kaneaki T., Hayashi S., Nakanishi W. Highly regioselective amination of unactivated alkanes by hypervalent sulfonylimino- λ^3 -bromane // *Science.* – 2011. – P. 448–451.
169. Общая органическая химия. В 12 томах. Том 1 // Под ред. Кочеткова Н.К. – М.: Химия. – С. 152.
170. Olah G.A., Wu A.H., Farooq O. Synthetic methods and reactions. 137. Ionic chlorination (bromination) of alkanes and cycloalkanes with methylene chloride (bromide)/antimony pentafluoride // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54. – P. 1463–1465.
171. Frohn H.J., Giesen M., Welting D., Bardin V.V. Bis(perfluoroorganyl)bromonium salts $[(\text{R}_F)_2\text{Br}]\text{Y}$ ($\text{R}_F = \text{aryl, alkenyl, and alkynyl}$) // *J. Fluor. Chem.* – 2010. – Vol. 131. – P. 922–932.
172. Богуславская Л. С. Фториды галогенов в органическом синтезе // *Усп. Хим.* – 1984. – № 53. – С. 2024–2055.

173. Jiang X., Shen M., Tang Y., Li C. Chemoselective monobromination of alkanes promoted by unactivated MnO₂ // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. 46. – P. 487–489.
174. Nishina Y., Morita J., Ohtani B. Direct bromination of hydrocarbons catalyzed by Li₂MnO₃ under oxygen and photo-irradiation conditions // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3. – P. 2158–2162.
175. Smirnov V.V., Zelikman V. M., Beletskaya I. P., Golubeva E. N., Tsvetkov D.S., Levitskii M.M., Kazankova M.A. Carbon Tetrabromide – A New Brominating Agent for Alkanes and Arylalkanes // *Rus. J. Org. Chem.* – 2002. Vol. 38. – № 7. – P. 962–966.
176. Nishina Y., Ohtani B., Kikushima K. Bromination of hydrocarbons with CBr₄, initiated by light-emitting diode irradiation // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 9. – P. 1663–1667.
177. Wu Y. Chang W., Wang C., Liang Y. The use of calibration approaches for quantitative GC/MS analysis – secobarbital example // *Forensic Science J.* – 2006. – Vol. 5. – P. 13–19.
178. Bharti S. K., Roy R. Quantitative ¹H NMR spectroscopy // *Trends in Anal. Chem.* – 2012. – Vol. 35. – P. 5–26.
179. Schoenberger T. Determination of standard sample purity using the high-precision ¹H-NMR process // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2012. – Vol. 403. – № 1. – P. 247–255.
180. Mahajan S., Singh I. P. Determining and reporting purity of organic molecules: why qNMR // *Magn. Reson. Chem.* – 2013. – Vol. 51. – P. 76–81.