

На правах рукописи

МУРЛЫШЕВ АРТЕМ ПЕТРОВИЧ

**КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗИЛФТОРИД – ФТОРОВОДОРОД
КАК РЕАГЕНТЫ РЕАКЦИЙ ДИАЗОТИРОВАНИЯ**

Специальности: 02.00.03 – органическая химия;
05.17.02 – химическая технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2003

Работа выполнена на кафедре органической химии и технологии органического синтеза и кафедре химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Томского политехнического университета.

Научные руководители:

Доктор химических наук, профессор В.Д. Филимонов

Кандидат химических наук, доцент И.И. Жерин

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Юсубов М.С.

Доктор технических наук, профессор Буйновский А.С.

Ведущая организация:

Ангарский электролизный химический комбинат

Защита диссертации состоится «___» января 2004 года в 14³⁰ на заседании диссертационного совета Д 212. 269. 04 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, просп. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «___» декабря 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фторароматические соединения обладают специфическими, зачастую уникальными свойствами и функциями. Важное место занимает *орто*-фторбензойная кислота (*о*-ФБК). Данное соединение является распространенным полупродуктом органического синтеза и ключевым сырьевым источником в производстве перспективного противосудорожного препарата «галонал». Недостатки известного метода синтеза *о*-ФБК затрудняют промышленный выпуск указанного препарата. Последнее обстоятельство диктует необходимость разработки новых доступных методов синтеза и создания приемлемых технологических процессов производства.

К наиболее прогрессивным методам получения фторароматических соединений относятся варианты метода Бальца-Шимана, осуществляемые в среде фтороводорода. При этом хотя и известным, но малоисследованным для этих целей представляется использование в качестве диазотирующих агентов комплексов нитрозилфторида с HF. Успешная реализация такого подхода, помимо решения основной задачи – разработки прогрессивных методов фторирования, даст новый импульс к разработке методов и технологий получения нитрозилфторида как потенциально ценного товарного продукта фторидных производств.

Другой актуальной проблемой химии и технологии фтора и фторорганических соединений является поиск новых вариантов электрохимического генерирования трифторметилгипофторита как перспективного селективного фторирующего агента.

Одной из актуальных задач для Сибирского химического комбината (СХК) является поиск новых путей использования фтора, фтороводорода и других фтористых соединений, в том числе в качестве фторирующих агентов в производствах малотоннажных фторорганических соединений, к которым относятся производства полупродуктов лекарственных препаратов.

Основными целями настоящей диссертации являются:

Разработка новых подходов к получению фторароматических соединений путем диазофторирования аминов нитрозилфторидом в среде HF на примере антраниловой кислоты (АК), что включает в себя:

- Изучение влияния параметров процессов диазотирования АК нитрозилфторидом и термического разложения диазониевой соли (ДС) в среде HF под давлением на выход и чистоту *o*-фторбензойной кислоты.
- Экспериментальное изучение давления насыщенного пара в системе АК–HF и кинетики термического разложения ДС (фторида *o*-карбоксибензолдиазония) во фтороводороде под давлением;
- Теоретическое изучение строения, термодинамических характеристик и реакционной способности комплексов нитрозилфторида с HF;

Другая цель – изучение электрохимического генерирования трифторметилгипофторита и электрохимических превращений антраниловой и бензойной кислот как альтернативных подходов к получению *o*-ФБК.

Научная новизна. Достижение поставленных целей потребовало комплексного подхода в решении ряда научных проблем, являющихся вкладом в развитие химии как органических, так и неорганических соединений фтора:

- установлено, что прямое электрохимическое фторирование (ЭХФ) антраниловой кислоты не дает целевой *o*-ФБК, при ЭХФ бензойной кислоты образуется смесь *o*-, *m*-, *p*- замещенных бензолов с одним и несколькими атомами фтора, выход целевого продукта низкий. Основным продуктом ЭХФ углекислого газа является трифторметан. Впервые доказано образование моно-, ди- и трифторметилгипофторитов при ЭХФ параформа;
- предложен и апробирован новый подход к синтезу *o*-ФБК по реакциям диазотирования АК нитрозилфторидом и термического разложения ДС в среде HF под давлением. Изучено влияние соотношения исходных реагентов АК:HF, температуры диазотирования, температуры разложения ДС на выход и состав конечного продукта;
- статическим методом изучено давление насыщенного пара в системе АК–HF, определены молярные теплоты испарения и молярное повышение температуры кипения раствора;
- впервые изучена кинетика термического разложения фторида *o*-карбоксибензолдиазония. Выведена эмпирическая зависимость константы скорости реакции от температуры, определены значения активационных параметров и порядок реакции;

- впервые полуэмпирическим квантово-химическим методом изучено строение, термодинамические характеристики и реакционная способность комплексов нитрозилфторида с HF.

Практическое значение. Основное практическое значение работы состоит в разработке приемлемого для промышленного освоения метода получения *о*-ФБК как важного полупродукта органического синтеза и сырья для производства лекарственного препарата «галонал». Найдены параметры процессов диазофторирования антраниловой кислоты и разложения ДС, позволяющие получать *о*-ФБК с выходом до 83 % с содержанием основного вещества не менее 99 % мас. и салициловой кислоты как побочного продукта менее 0,01 % мас. Предложенный метод отличается высокой эффективностью в сочетании с технической и экологической безопасностью.

Сформированы научные основы технологий производства комплексов NOF·nHF и производства фторароматических и фторгетероциклических соединений с использованием данных комплексов. Предложены соответствующие технологические схемы.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

- Метод синтеза *о*-ФБК по реакциям диазофторирования антраниловой кислоты комплексом NOF·6HF и термолиза диазониевой соли в среде фтороводорода под давлением.
- Температурные зависимости давления насыщенного пара и молярные теплоты испарения в системе антраниловая кислота – HF от состава раствора.
- Кинетические закономерности и механизм реакции термолиза фторида *о*-карбоксибензолдиазония.
- Электронное и пространственное строение, термодинамические свойства и относительная реакционная способность комплексов NOF·nHF по данным полуэмпирических квантово-химических расчетов.
- Научные основы технологии получения комплексов нитрозилфторида с HF и фторароматических соединений путем диазотирования ароматических аминов комплексным соединением NOF·6HF с последующим термическим разложением диазониевых солей в среде фтороводорода.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: V Международный симпозиум KORUS (Ульсан, 2000 г.); VI и VII научно-технические конференции СХК (Северск, 2000, 2002 гг.); Международная конференция «Химия, технология и применение фторсоединений» STAFF (Санкт-Петербург, 2001); научно-практическая конференция «Химия и технология лекарственных препаратов и полупродуктов» (Новокузнецк, 2002).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 2-х статьях, 3-х докладах и 3-х тезисах докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах, в девяти научных отчетах о НИР.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка использованной литературы. Работа изложена на 133 страницах, включает 28 таблиц, 29 рисунков и 8 приложений. Библиографический материал насчитывает 147 наименований.

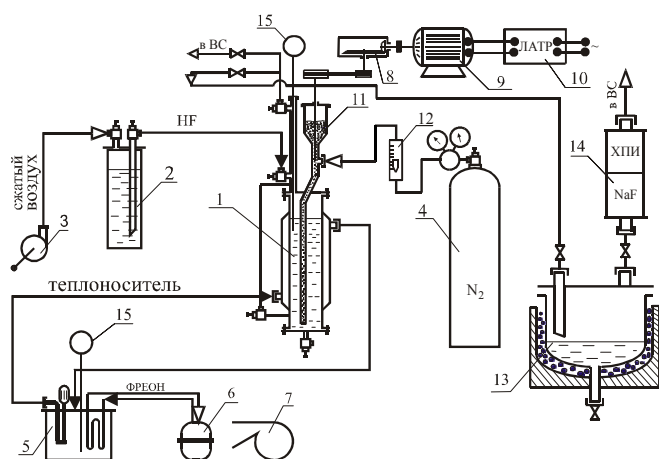
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **главе 1** приведен литературный обзор методов получения селективно фторированных органических соединений, в котором рассмотрены прямое фторирование элементарным фтором и трифторметилгипофторитом и методы электрохимического фторирования. Особое внимание уделено косвенному методу введения атома фтора в ароматическое кольцо – методу Бальца-Шимана и его модификациям. В этой же главе рассмотрены физико-химические свойства и методы получения фтористого нитрозила и его комплексных соединений с фтороводородом.

В **главе 2 «Получение комплексов NOF-HF»** на основе анализа известных методов получения комплексов нитрозилфторида с HF, выбран наиболее приемлемый с точки зрения доступности реагентов, выделения целевых комплексов и утилизации отходов метод, основанный на взаимодействии NaNO_2 и HF. Процесс взаимодействия NaNO_2 и HF изучался на лабораторной установке (рис. 1) по реакции:



при температуре от 253 до 263K и соотношениях реагентов $\text{NaNO}_2:\text{HF}$



1- реактор; 2- емкость с HF; 3- помпа; 4- баллон со сжатым азотом; 5- емкость с теплоносителем; 6- компрессор холодильный; 7- воздуходувка; 8- редуктор; 9- электродвигатель; 10- ЛАТР; 11- дозатор; 12- ротаметр; 13- конденсатор; 14- колонна газоочистки; 15- термопара.

Рис. 1. Схема экспериментальной установки получения комплексов NOF с HF

(моль/моль) = 1:12; 1:9; 1:6. Далее проводилась перегонка реакционной смеси с отбором фракций и анализом их состава с целью определения влияния соотношения $\text{NaNO}_2:\text{HF}$ на состав реакционной смеси, дистиллята и кубового остатка. Результаты перегонки представлены на рис. 2.

При соотношении $\text{NaNO}_2:\text{HF} = 1:12$ удалось выделить две фракции. Первая содержала HF ($t_{\text{кип}}=292\text{ K}$), вторая, кипящая при 339-345K, содержала $\text{NOF}\cdot 6\text{HF}$. В случае соотношения $\text{NaNO}_2:\text{HF} = 1:9$ и 1:6 удалось выделить только одну фракцию, кипящую при 339-345K. Отмеченные в литературе соединения $\text{NO}_2\text{F}\cdot 5\text{HF}$ и азеотропная смесь состава $\text{NOF}\cdot 6\text{HF} + 1.87\text{HNO}_3$ не удалось выделить. Однако по мере снижения соотношения компонентов с

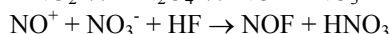
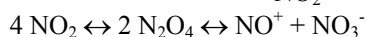
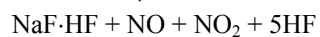
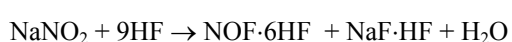


Рис. 3. Механизм взаимодействия нитрита натрия и фтороводорода в условиях недостатка фтороводорода и высокого содержания воды

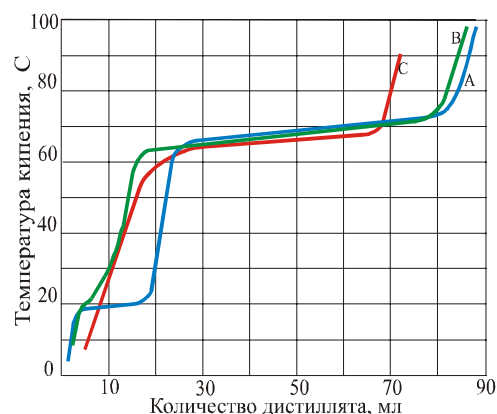


Рис. 2. Изменение температуры кипения дистиллята при перегонке реакционных смесей $\text{NaNO}_2:\text{HF}$ А- 1:12; В- 1:9; С- 1:6.

1:9 до 1:6 происходит увеличение содержания HNO_3 в реакционной смеси и кубовых остатках.

Таким образом, в условиях недостатка фтороводорода и высокого содержания воды, можно предположить механизм (см. рис. 3), согласно которого не происходит образование FNO_2 . При всех трех соотношениях в исходных смесях и кубовых

остатках содержался гидрофторид натрия состава $\text{NaF} \cdot 0,8\text{HF}$.

Для лучшего понимания природы и закономерностей химического поведения потенциальных диазотирующих агентов проведены квантово-химические расчеты нитрозилфторида и его сольватов с HF полуэмпирическим методом PM3.

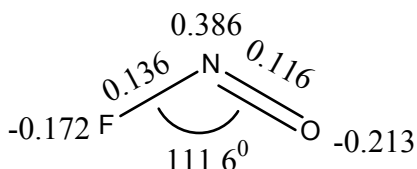


Рис 4. Значения электронных плотностей, длин связей и валентного угла нитрозилфторида

Полученные значения электронных плотностей, длин связей и валентного угла нитрозилфторида F-N=O приведены в таблице 1 и на рисунке 4. Можно предположить, что координация нитрозилфторида с фтороводородом происходит за счет водородных связей

с атомами кислорода. Однако проведенные расчеты показывают, что термодинамическая устойчивость протонированных по кислороду комплексов примерно на 126 кДж/моль ниже, чем комплекса $\text{F-H} \cdots \text{F-NO}$.

Таблица 1. Длины связей (L), заряды на атомах (q) и теплоты образования (ΔH) нитрозилфторида F-N=O и его сольватов с HF

Соединение	L, нм		q			ΔH , кДж/моль
	F-N	N-O	F	N	O	
O=N-F	0.136	0.116	-0.172	0.386	-0.213	-14,13
$\text{O=N-F} \cdots \text{H-F}$	0.138	0.116	-0.191	0.402	-0.189	-292,55
$\text{O=N-F} \cdots (2\text{HF})$	0.140	0.115	-0.207	0.413	-0.165	-574,05
$\text{O=N-F} \cdots (3\text{HF})$	0.143	0.115	-0.237	0.429	-0.113	-868,73
$\text{O=N-F} \cdots (4\text{HF})$	0.142	0.115	-0.222	0.422	-0.146	-1165,24
$\text{O=N-F} \cdots (5\text{HF})$	0.143	0.115	-0.237	0.428	-0.132	-1492,01
$\text{O=N-F} \cdots (6\text{HF})$	0.145	0.114	-0.256	0.433	-0.112	-1794,81
$\text{O=N-F} \cdots (7\text{HF})$	0.144	0.115	-0.241	0.430	-0.124	-2121,75
$\text{O=N-F} \cdots (8\text{HF})$	0.143	0.115	-0.234	0.426	-0.135	-2453,12

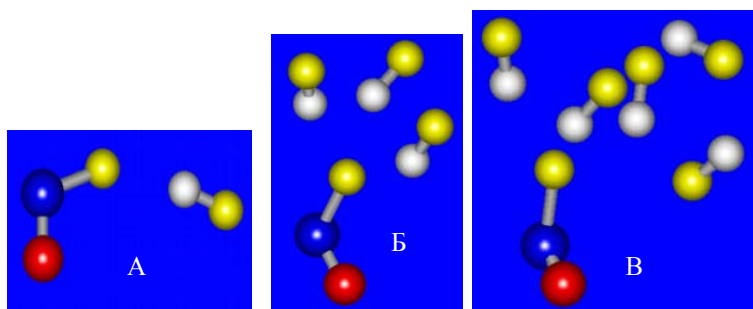


Рис. 5. Структура ассоциатов нитрозилфторида с HF . А; Б, В, - ассоциаты нитрозилфторида с 1, 3 и 5 молекулами HF соответственно.

Структуры комплексов нитрозилфторида с 1, 3 и 5 молекулами (i) HF показаны на рис. 5. Во всех случаях непосредственная координация фторидного диполя ON-F происходит

максимум с тремя атомами HF. Остальные молекулы HF при $i > 3$ образуют ассоциаты между собой и с молекулами, участвующими в непосредственной координации. Геометрические характеристики, заряды на атомах и теплоты образования приведены в табл. 1. Межатомное расстояние H---F колеблется от 0.177 до 0.186 нм, что характерно для длин водородных связей в димерах HF. По мере увеличения степени сольватации до семи молекул HF происходит удлинение связи F-N и резкое увеличение дефицита электронной плотности на атоме азота. Последнее обстоятельство должно приводить к усилению электрофильного характера группы $N^{\delta+}=O^{\delta-}$ и, тем самым, к повышению диазотирующей активности нитрозилфторида. При этом максимальный дефицит электронной плотности qN наблюдается при сольватации с 3, 6 и 7 молекулами HF. Параллельно с падением электронной плотности на атоме N происходит ее возрастание на атоме F нитрозилфторида. Другими словами, по мере возрастания степени сольватации атом фтора приобретает все больший «фторидный» характер.

В главе 3 «Диазотирование ароматических аминов комплексами NOF-HF» приводятся результаты изучения давления насыщенного пара в системе АК-HF, кинетики термического разложения о-карбоксибензолдиа-



Рис. 6. Схема экспериментальной установки изучения давления насыщенного пара HF и кинетики термического разложения диазониевой соли

зоний фторида, влияния параметров процесса диазотирования и термолиза на выход и чистоту о-ФБК, результаты газофазного диазофторирования ароматических аминов. Предложено аппаратурно-технологическое оформление процесса получения фторароматических соединений методом диазотирования комплексным соединением $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$ с разложением ДС под давлением.

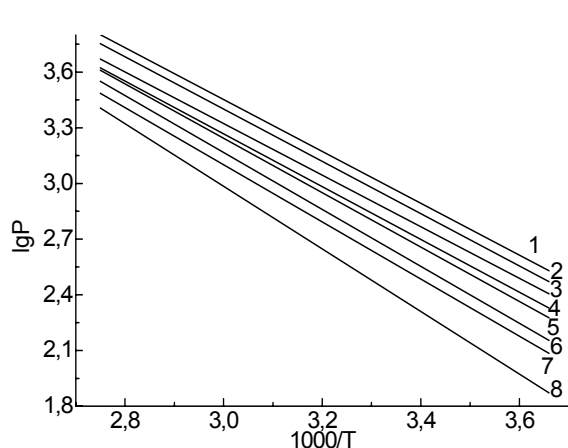
Давление насыщенного пара в системе АК–HF и кинетика термического разложения о-карбоксибензолдiazоний фторида изучались на экспериментальной установке (рис. 6) статическим методом в диапазоне температур от 273 до 363K с интервалом 10K для растворов с содержанием антраниловой кислоты 8,79; 17,41; 21,70; 23,41; 28,08; 32,74 и 36,03 % масс. (0,015; 0,029; 0,036; 0,043; 0,049; 0,066; 0,072 мольных долей) соответственно.

Полученные экспериментальные данные обработаны методом наименьших квадратов по уравнению Клаузиуса – Клайперона в интегральной форме:

$$\lg P = A - B/T \quad (2),$$

где A – константа; $B = \Delta H_{\text{исп}}/2,3 \cdot R$, $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ – универсальная газовая постоянная; $\Delta H_{\text{исп}}$ – мольная теплота испарения, Дж.

На рис. 7 приведены зависимости давления паров от температуры для различных составов. Зависимость температуры кипения раствора АК-HF от



1- фтороводород; 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 - 0,015; 0,029; 0,036; 0,043; 0,049; 0,066; 0,072 мольных долей АК соответственно.

Рис. 7. Зависимость упругости паров фтороводорода от температуры в системе АК-HF для различных составов

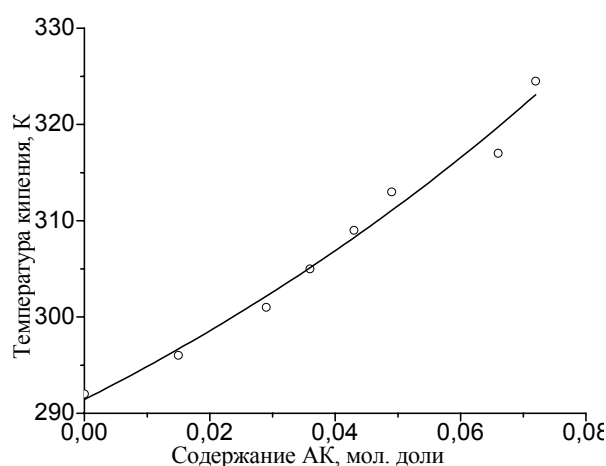


Рис. 8. Зависимость нормальной температуры кипения раствора АК-HF от состава

состава при 760 мм рт. ст. показана на рис. 8.

Кроме того, опытные данные обработаны по уравнениям Кирхгофа – Эйкена (3), Кирхгофа – Ренкина – Дюпре (4) и (5), уравнению Антуана (6):

$$\ln P = A_2 - B_2 \cdot \ln T + C_2 \cdot T - H/T \quad (3)$$

$$\ln P = A_3 - B_3 \cdot \ln T - C_3/T \quad (4)$$

$$\lg P = A_4 - B_4 \cdot \lg T - C_4/T \quad (5)$$

$$\lg P = A_5 - B_5 / (t + C_5) \quad (6)$$

Численные значения коэффициентов в уравнениях (2), (3), (4), (5), (6), коэффициентов корреляции, рассчитанных для каждого из указанных уравнений, приведены в таблице 3. Средняя относительная погрешность обработки экспериментальных данных для уравнений (2), (3), (4) и (5), (6) составила 4; 3; 3,5 и 3,5 % соответственно. Установлено, что наиболее точно зависимость давления паров от температуры описывает уравнение Кирхгофа – Эйкена. Эбуллиоскопическая постоянная для растворов антраниловой кислоты во фтороводороде составила $7,059 \pm 0,012$ град/моль.

Таблица 2. Значения коэффициентов для уравнений (2), (3), (4), (5), (6)

Состав раствора, мол. доли АК		0,015	0,029	0,036	0,043	0,049	0,066	0,072
№ ур-я	Коэфф.	Значения коэффициентов						
(2)	A	7.42	7.52	7.57	7.623	7.71	7.83	8.03
	B	1348.83	1398.16	1432.89	1463.25	1515.03	1578.44	1676.50
	Корреляции	0,9947	0,9964	0,9935	0,9892	0,9944	0,9880	0,9902
(3)	A_2	-1158.83	-1717.83	-1711.04	-3084.83	-1711.07	-2039.96	-2320.72
	B_2	-204.13	-299.98	-299.75	-538.36	-299.75	-358.42	-407.74
	C_2	-0.32	-0.46	-0.47	-0.84	-0.47	-0.57	-0.65
	H	-29223.9	-45398.5	-44304.5	-82070.0	-44305.3	-52081.3	-59214.3
	Корреляции	0,9987	0,9988	0,9998	0,9999	0,9997	0,9983	0,9993
(4)	A_3	4.32	-49.39	-32.26	-23.72	-14.81	41.07	58.03
	B_3	1.89	9.88	7.36	6.11	4.82	-3.41	-5.85
	C_3	2514.19	126.90	995.67	1456.19	1978.99	4702.05	5692.58
	Корреляции	0,9979	0,9974	0,9995	0,9992	0,9988	0,99767	0,9986
(5)	A_4	1.88	-49.39	-14.01	-10.30	-25,33	17.84	25.20
	B_4	-1.89	9.88	-7.36	-6.11	11,30	3.41	5.85
	C_4	1091.89	126.90	432.41	632.41	-8,43	2042.09	2472.27
	Корреляции	0,9978	0,9975	0,9993	0,9994	0,9986	0,9976	0,9982
(6)	A_5	7.92	11.54	10.02	9.53	9.09	7.30	7.14
	B_5	1686.11	5056.22	3385.56	2903.38	2513.88	1262.04	1163.62
	C_5	309.94	554.89	440.83	400.66	363.03	240.22	221.25
	Корреляции	0,9986	0,9987	0,9998	0,9999	0,9996	0,9985	0,9992

На рис. 9 приведена зависимость мольной теплоты испарения растворителя от состава раствора, рассчитанная по уравнению Клаузиуса – Клайпе-

рона (7):

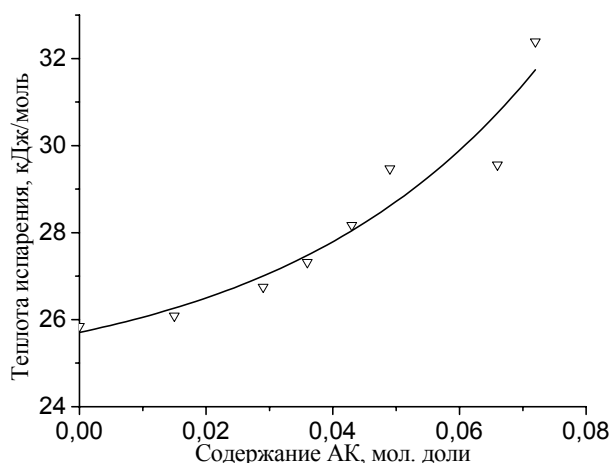


Рис. 9. Зависимость мольной теплоты испарения растворителя от состава раствора в системе АК-НФ

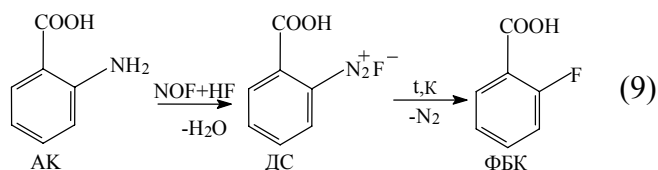
$$\Delta H_{исп} = 0,95 \cdot R \cdot B \left(\frac{T}{T-43} \right)^2 \quad (7),$$

$$\text{где } B = \frac{\ln(P_2^0 / P_1^0)}{\left(\frac{1}{T_1 + 230} - \frac{1}{T_2 + 230} \right)} \quad (8);$$

$R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; P_1^0 , P_2^0 – давление паров при температуре T_1 и T_2 соответственно.

В литературе отсутствуют данные о кинетике термического разложения фторида о-карбоксибензолдiazония (ДС) в среде НФ под давлением, необходимые для реализации процесса в промышленном масштабе. Процесс диазотирования и разложения ДС представлен реакцией

(9). Стадию диазотирования АК проводили с использованием комплекса $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$ при температуре



253-263К. Кинетика реакции термолиза ДС изучалась при температуре 343-

368К с интервалом 5К для 20 % раствора АК в НФ по изменению начального давления в реакторе разложения, обусловленного выделением азота. За начальные приняты давления паров НФ над 20 % раствором АК во фтороводороде. На рис. 10 приведены экспериментальные данные изменения давления от температуры, свидетельствующие о том, что процесс разложения протекает при 343, 353 и 363К за 325, 140 и 60 мин соответственно.

Расчет константы скорости реакции термолиза проводили по кинетическому уравнению первого порядка в виде:

$$k = \frac{1}{t-t'} \ln \frac{P_k - P'}{P_k - P} \quad (10),$$

где P , P' – давление продуктов разложения (мм рт. ст.) в реакторе для моментов времени t и t' (мин) соответственно.

Найденные значения констант скорости в исследуемом интервале температур в координатах $\ln k = f(1/T)$ представлены на рис. 11. Сохранение по-

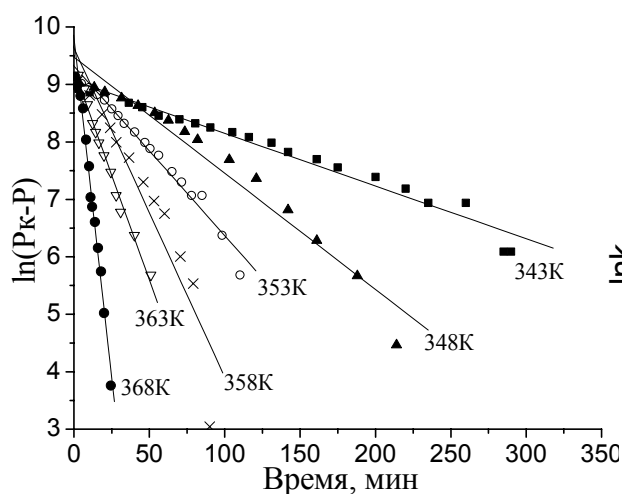


Рис. 10. Изменение давления от температуры при разложении ДС

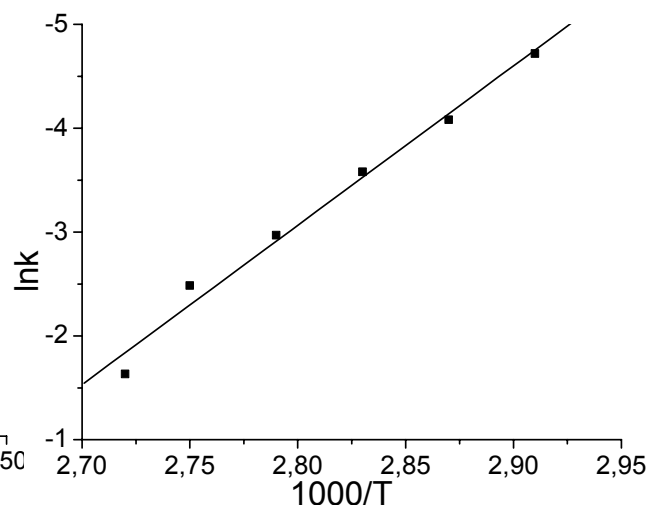


Рис. 11. Изменение константы скорости разложения ДС от температуры

стоянства значений k в пределах ошибок опыта при каждой температуре свидетельствует о первом порядке реакции. Полученные экспериментальные данные зависимости изменения константы скорости реакции разложения ДС от температуры обработаны по уравнению Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = \text{const} - \frac{E_a}{RT} \quad (11),$$

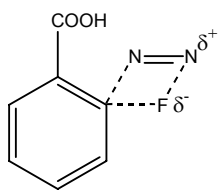
где k – константа скорости, мин^{-1} ; E_a – энергия активации, Дж/моль; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

На основании полученных данных определена эмпирическая зависимость константы скорости от температуры (12):

$$\ln k = (33,828 \pm 0,323) - \frac{(15,076 \pm 0,223) \cdot 10^3}{T} \quad (12)$$

Энергия активации, определенная по тангенсу угла наклона прямой $\ln k = f(1/T)$, составила 125,493 кДж/моль. Энтальпию и энтропию активации вычислили из известного уравнения Эйринга в логарифмической форме:

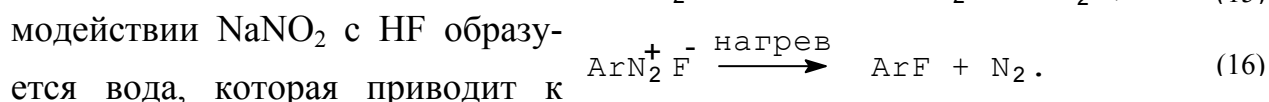
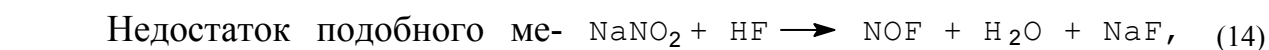
$$\ln k = \ln \frac{k'}{hR} + \frac{1}{R} \left(\Delta S^\ddagger - \frac{\Delta H^\ddagger}{T} \right) \quad (13),$$



где k – константа скорости реакции; k' – постоянная Больцмана, Дж/К; h – постоянная Планка, Дж·с; R – универсаль-

ная газовая постоянная; $\Delta H^\ddagger$ - энтальпия активации, Дж/моль; $\Delta S^\ddagger$ - энтропия активации, Дж/(моль·К). Вычисленные по уравнению (13) энтальпия и энтропия активации составили 42,016 кДж/моль и -50,972 Дж/(моль·К) соответственно. Отрицательное значение $\Delta S^\ddagger$ свидетельствует о протекании реакции разложения с возможным образованием высокоструктурированного интермедиата четырехцентрового типа. Свободная энергия активации составила 62,586 кДж/моль для 343 К.

В известном варианте реакции Бальца-Шимана в среде HF диазотирование проходит под действием NOF, генерируемого в ходе реакций (14), (15) и (16):



ется вода, которая приводит к росту выхода фенольных производных. Предлагаемый нами подход с предварительным проведением реакции NaNO_2 с HF, выделением комплексного соединения $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$ из реакционной смеси и дальнейшим использованием в качестве диазотирующего агента лишен этого недостатка. Стадия диазотирования также сопровождается образованием воды, следовательно, соотношение исходных $\text{HF}:\text{ArNH}_2$ влияет на содержание фенольных производных.

Изучение влияния параметров процесса диазотирования и термоллиза на выход и чистоту о-ФБК проводилось на специально спроектированной и созданной установке. Идентификация и определение количественного состава получаемых продуктов проводились по результатам хромато-масспектрометрического анализа (ХМС).

Диазотирование АК NaNO_2 в HF. Для сравнительного анализа влияния выбора диазотирующего агента на выход и состав о-ФБК проведено диазотирование 20 % раствора АК в HF нитритом натрия. Стадия диазотирования проводилась с применением 10 % избытка нитрита натрия, стадия разложения ДС проводилась двумя способами: при атмосферном и давлении 0,4-0,5 МПа, обусловленным давлением паров фтороводорода, и выделяющегося азота. При атмосферном давлении процесс ведется в течение 1,5 часов при

постепенном подъёме температуры до 343К. При этом происходит отгонка фтороводорода и рост концентрации воды в реакционной массе, что приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования салициловой кислоты (СК). Во втором способе, процесс разложения ведется при температуре 353 К. Необходимо отметить, что при таком подходе концентрация воды в реакционной смеси не изменяется. Составы полученных продуктов представлены в таблице 3. Температуры плавления составили 371-387К (92-114 °С) и 377-395К (104-122 °С), выходы - 38 и 46 % соответственно для способов 1, 2.

Таблица 3. Состав продуктов диазотирования 20 % раствора АК в HF продуктами реакции NaNO_2 и HF

Компонент	Содержание, % мас.	
	Атмосф. давление	0,4-0,5 МПа
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (бензойная кислота)	0,143	отс.
$\text{FC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (о-ФБК)	91,277	94,282
$\text{ONC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (СК)	8,049	5,729
$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (АК)	0,173	отс.
не установлен (продукт осмоления)	0,373	0,210

Очевидно, что при диазотировании антраниловой NaNO_2 в HF ярко выражены процессы смолообразования и гидролиза. Несмотря на применение 10 % избытка нитрита натрия, при атмосферном давлении, в продуктах реакции присутствует антраниловая кислота. Это объясняется потерями окислов азота в момент взаимодействия NaNO_2 и HF.

Диазотирование АК NOF·6HF. Для определения влияние соотношения исходных реагентов АК:HF и температуры диазотирования на выход и состав конечного продукта, проведена серия экспериментов при фиксированной температуре разложения диазониевой соли 343К и давлении 0,4-0,5 МПа. На основе анализа экспериментальных данных выведен ряд зависимостей. Так, содержание продуктов осмоления увеличивается по мере роста соотношения АК:HF и увеличения температуры диазотирования (рис. 12). Для концентраций АК в HF менее 25 % мас. не происходит заметного роста содержания смол в продуктах разложения. При концентрации АК в HF более 25 % мас. происходит резкое увеличение содержания смолообразных продуктов.

Существенное влияние на содержание смолообразных продуктов оказывает температура проведения процесса диазотирования. Так средний при-

рост содержания смол, во всем диапазоне выбранных концентраций, для процессов, проводимых при $t = 243$ и 253K составляет 1,6 % масс., а при $t = 253$ и 263K 7,7 % масс. Необходимо отметить, что на содержание СК оказывает влияние только концентрация АК в HF, но не температура диазотирования (рис. 13).

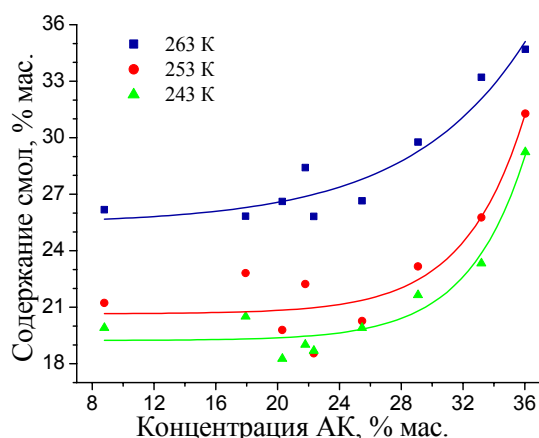


Рис. 12. Зависимость содержания смол в продуктах разложения ДС от концентрации АК в HF и температуры диазотирования

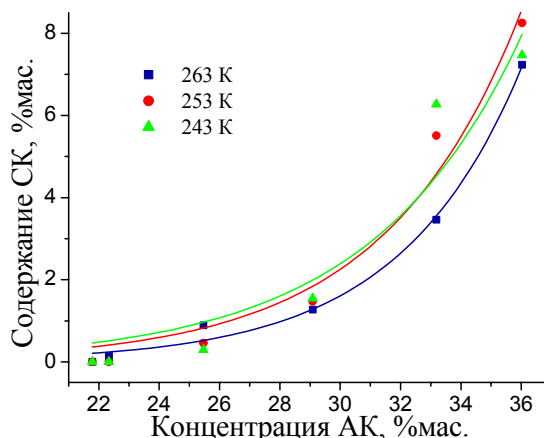


Рис. 13. Зависимость содержания СК в конечном продукте от концентрации АК в фтороводороде и температуры диазотирования

В целях определения влияния температуры процесса разложения ДС на выход и состав конечного продукта проведена серия экспериментов по диазотированию 22,34 % раствора АК в HF при 253K и температурах разложения диазониевой соли при 343, 353 и 363K и давлении 0,4-0,5 МПа. Установлено, что полученные продукты идентичны, однако происходит незначительное снижение выхода с ростом температуры разложения, связанного с инициированием процессов смолообразования. Так для температур разложения 343, 353 и 363K выходы составили 82,5; 81,1 и 79,3 % соответственно.

Разработанный метод получения о-ФБК, основанный на диазотировании АК в среде HF под действием нитрозилфторида и последующем разложении ДС под давлением, является наиболее экономичным и безопасным. Метод дает наибольшие выходы целевого продукта (до 83%) с содержанием основного вещества более 99% и имеет следующие преимущества: доступность реагентов (применение HF, выпускаемого СХК); отсутствие необходимости утилизации газов, отходящих при разложении промежуточных солей;

отсутствие примесей тяжелых металлов. На основе полученных результатов предложена аппаратурно-технологическая схема получения о-ФБК.

Все описанные методы диазотирования проводятся в жидких средах. Для выяснения возможности диазофторирования нитрозилфторидом в газовой фазе сконструирован реактор, представляющий собой никелевый аппарат, заполненный на $\frac{1}{2}$ объема насадкой из таблетированного натрия фторида для получения чистого нитрозилфторида разложением комплекса $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$. Второй слой - кольца Рашига 4×4 мм, предназначенный для улучшения контакта ариламина и NOF . В качестве представителя ариламинов использовался анилин. Результаты анализов показали наличие в полученной пробе 91 % мас. анилина и 9 % мас. продуктов осмоления, представленных смесью высокомолекулярных соединений: фенилендиаминов и азобензолов. Таким образом, газофазный процесс диазотирования оказался нереализуемым.



Глава 4 содержит результаты исследований альтернативных электрохимических подходов к синтезу о-ФБК и трифторметилгипофторита из CO_2 и параформа. Исследования проводились на специально созданной установке электрохимического фторирования (ЭХФ) с использованием реактора объемом 250 мл, состоящего из анода, выполненного из Ni трубы $\varnothing 25 \times 3,5$ и катода, выполненного из трубы Ст3 $\varnothing 45 \times 6$. Межэлектродное расстояние составляет 4 мм.

Проведен ряд опытов по прямому ЭХФ 7 % раствора АК в HF . ЭХФ проводилось при напряжении от 3,5 до 4,5 В, анодной плотности тока от 0,005 до 0,03 A/cm^2 и температуре от 258 до 268К. В каждом эксперименте выбиралось фиксированное напряжение, а падение токовой нагрузки считалось временем окончания процесса фторирования. Обнаружено, что природа образующихся продуктов зависит от напряжения. Так, анализ ИК- и ЯМР-спектров продуктов ЭХФ показал, что при напряжении 4,0В происходит отрыв аминогруппы, а при $U=4,5\text{В}$ - деаминирование и декарбоксилирование с образованием сложной смеси продуктов.

ЭХФ 6 % раствора бензойной кислоты в HF исследовалось при напряжении 4,5В, анодной плотности тока от 0,005 до 0,02 A/cm^2 и температуре от 263 до 268К в течение 10 часов. Анализ полученного продукта методом ЯМР

показал наличие ди-, три-, тетра- и перфторзамещенной бензойной кислоты (суммарный выход 13,6 %), т.е. ЭХФ оказалось неселективным.

Для проверки возможности электрохимического генерирования трифторметилгипофторита исследовано ЭХФ CO_2 и параформа. В реактор ЭХФ, заполненный HF с содержанием 3 % мас. NaF (в качестве электропроводной добавки), подавался углекислый газ со скоростью 10 л/час. Процесс велся при напряжении от 4,5 до 5,02 В и анодной плотности тока (I) 0,001-0,003 A/cm^2 . При $I = 0,001 \text{ A}/\text{cm}^2$ были отобраны газовые пробы. На ИК спектре присутствуют полосы поглощения остаточного углекислого газа (2415, 2385, 2325 cm^{-1}) и группы CF_3 (679, 733,5 cm^{-1}), однако отсутствуют полосы поглощения при 1100-1300 cm^{-1} , свидетельствующие о наличии С-О связи. Масс-спектр газообразных продуктов показывает наличие F_2 , исходного CO_2 и CHF_3 . Таким образом, ожидаемых продуктов типа CF_3OF в этом процессе не образуется.

Реактор ЭХФ заполнялся 6 % раствором параформа (полимерный формальдегид) в HF . Параформ деполимеризуется и образует с HF монофторметилловый спирт, который подвергали ЭХФ при температуре 268-273К, напряжении 5,9 В и анодной плотности тока 0,006 A/cm^2 . Для удаления высококипящих примесей (HF) газовые пробы охлаждались до 273 и 194,5К. ИК-спектры показывают характеристические полосы поглощения оксифторсодержащих органических соединений: 609, 679, 680, 690, 1185, 1290 cm^{-1} , обусловленные наличием групп CF_3 -; 1042-1061 и 1127 cm^{-1} , обусловленные связью С-О. Отсутствие поглощения в области 3000-3330 cm^{-1} указывает на то, что в продуктах реакции нет свободной гидроксильной группы, как, например, во фторпроизводных спиртах типа CF_3OH или CHF_2OH . В масс-спектрах газовых проб присутствуют следующие осколочные ионы: 31 (CF^+), 32 (CHF^+), 50 (CF_2^+), 51 (CHF_2^+), 60 (CF_3^+). Пики молекулярных ионов отсутствуют. Аналитические данные указывают на возможность образования $\text{CF}_3\text{-OF}$ наряду с моно-, ди- и трифторметилгипофторитами.

Выводы

1. Диазотирование 20-25% раствора АК в HF комплексом $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$ при температуре менее 253К и разложение ДС при температуре 343-363К под

давлением 0,4-0,5 МПа позволяет получить *о*-ФБК с выходом до 83%, содержанием основного вещества более 99% мас. и содержанием СК менее 0,01% мас. Предложенная аппаратурно-технологическая схема получения *о*-ФБК пригодна для синтеза широкого спектра фтороароматических соединений.

2. В реакционной смеси NaNO_2 и HF содержатся $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$, $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ и H_2O . В условиях недостатка фтороводорода происходит образование HNO_3 . При перегонке реакционной смеси фракция дистиллята, кипящая при температуре 339-345 К, содержит аддукт состава $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$. Предложена аппаратурно-технологическая схема получения комплекса $\text{NOF} \cdot 6\text{HF}$.

3. По данным полуэмпирических квантово-химических расчетов сольватация NOF с HF в комплексах $\text{FNO} \cdot n\text{HF}$ ($n=1-8$) происходит по атому фтора за счет водородных связей, что приводит к возрастанию электрофильности и диазотирующей активности нитрозилфторида.

4. Реакция термоллиза фторида *о*-карбоксибензолдiazония в среде фтороводорода имеет первый порядок. Отрицательное значение $\Delta S^\ddagger$ свидетельствует о протекании реакции разложения с возможным образованием высокоструктурированного интермедиата четырехцентрового типа.

5. Система АК–HF для составов с содержанием АК 8,79-36,03 % мас. в интервале температур 273-363 К не является азеотропной и имеет отрицательное отклонение от закона Рауля. Наиболее точно зависимость давления паров от температуры описывает уравнение Кирхгофа – Эйкена.

6. Диазотирование ароматических аминов в условиях газофазного диазифторирования нитрозилфторидом не протекает.

7. Прямое ЭХФ антраниловой и бензойной кислот не дает целевой *о*-ФБК. При электрохимическом фторировании параформа происходит образование смеси моно-, ди- и трифторгипофторитов.

Перечень публикаций по теме диссертации.

1. Мурлышев А.П., Кобзарь Ю.Ф., Лазарчук В.В., Ю.Я. Томаш, Крупин А.Г., Филимонов В.Д., Жерин И.И., Гордиенко В.В., Герасименко С.Н. Давление насыщенного пара в системе антраниловая кислота - фтороводород. // Журнал прикладной химии. 2003. Т 76. Вып.6. С. 909-913.
2. Мурлышев А.П., Филимонов В.Д., Жерин И.И. Кинетика термического раз-

- ложения фторида о-карбоксибензолдиазония до о-фторбензойной кислоты. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т.46. Вып.5. С. 134-136.
3. А.П.Мурлышев, А.Г.Крупин, Ю.Ф. Кобзарь, В.В.Лазарчук, В.Д. Филимонов, И.И. Жерин, Г.А. Арбит. Получение о-фторбензойной кислоты диазотированием и электрохимическим фторированием антраниловой кислоты в безводном HF. // Материалы 6-ой Научно-технической конференции СХК., ч.2, Северск, 17-20 октября 2000г. - Северск: СТИ ТПУ, 2001.– С. 235-239.
4. А.П. Мурлышев, Ю.Ф. Кобзарь, А.Г.Крупин, Ю.Я. Томаш, В.В. Лазарчук, В.Д. Филимонов, И.И. Жерин, Г.А. Арбит. Теоретические основы получения фтораренов с использованием нитрозилфторида. // Материалы 7-ой Научно-технической конференции СХК., ч.2, Северск, 22-25 октября 2002 г. - Северск: СТИ ТПУ, 2003.– С. 212-216.
5. В.Д. Филимонов, И.И. Жерин, Г.А. Арбит, А.П. Мурлышев и др. Методы и реагенты синтеза фторорганических соединений. // Материалы 7-ой Научно-технической конференции СХК., ч.2, Северск, 22-25 октября 2002 г. - Северск: СТИ ТПУ, 2003.– С. 198-211.
6. Мурлышев А.П., Кобзарь Ю.Ф., Филимонов В.Д., Лазарчук В.В. и др. Разработка новых подходов к химическому и электрохимическому фторированию органических соединений. // Тез. докл. 3-й международной конференции «Химия, технология и применение фторсоединений СТАФ'2001». С. Петербург, 6-9 июня, 2001 г. – С. 149.
7. A.P. Murlishev, S.N. Loshkomoiev, Y.Y. Tomash, Y.F. Kobzar, I.I Jerin, A.A. Arbit, V.D. Filimonov. Novel chemical and electrochemical methods of synthesis of o-fluorobenzoic acid and others fluoroorganic compounds. Abstracts. // The 4th Korea-Russian International Symposium on Science and Technology “KORUS-2000”. Ulsan, 27.07 – 01.08, 2000. - P. 173-175.
8. Мурлышев А.П., Кобзарь Ю.Ф., Крупин А.Г., Лазарчук В.В., Жерин И.И., Ю.Я. Томаш, Г.А. Арбит. Новый практичный подход к синтезу фторароматических и фторгетероциклических соединений как полупродуктов лекарственных препаратов. // Тез. докл. Научно-практической конференции «Химия и технология лекарственных препаратов и полупродуктов». Новокузнецк, 27 июня, 2002 г. – С. 81-82.