

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

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Оствальд Роман Вячеславович

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Филимонов Виктор Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Малиновская Татьяна Дмитриевна**
доктор химических наук, Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, ведущий научный сотрудник.

Мин Раиса Сергеевна

доктор химических наук, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, заведующая лабораторией.

Ведущая организация: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится 24 декабря 2015 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.14 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2 (ауд. 332).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/4060/worklist>

Автореферат разослан «21» октября 2015 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, доктор химических наук



Жерин
Иван Игнатьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 соответствующих галогенов в структуру молекулы в тех случаях, когда классические приемы неэффективны.

Одной из ключевых особенностей этого типа соединения 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 наиболее интересных и перспективных соединений в этой области является трифторид брома. Широкий диапазон температур, в котором он существует в жидком состоянии, и незначительное давление пара делают его весьма перспективным в области химии как органических, так и неорганических соединений.

Однако ввиду его чрезвычайной реакционной способности работы с ним относятся к классу опасных и предъявляют повышенные требования к технике безопасности и персоналу. Поэтому в настоящее время изучается альтернатива трифториду брома – тетрафтороброматы щелочных и щелочноземельных металлов. Тетрафтороброматы представляют собой комплексные соединения фторидов щелочных и щелочноземельных металлов с трифторидом брома с общей формулой $M_x(\text{BrF}_4)_y$. Эти вещества относительно инертны при нормальных условиях и проявляют свои окислительные свойства только при нагревании. Предыдущие исследования показали эффективность тетрафтороброматов щелочных металлов для вскрытия геологических проб, руд и концентратов редких, рассеянных и радиоактивных элементов с возможностью их дальнейшего перевода в раствор. Детально изучены их физико-химические свойства и структура, однако недостаточность сведений о физико-химических свойствах тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, а так же практически полное отсутствие сведений об их реакциях взаимодействия с органическими соединениями значительно сдерживает их применение.

В связи с этим изучение закономерностей синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, их свойств и активности по отношению к органическим соединениям является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Исследования, посвящённые синтезу тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов и изучению их свойств, проводились в различное время в ряде стран мира. Исторически первыми указанные соединения получили и исследовали сотрудники Кембриджского университета: Гарри Эмелеус и Алан Шарп.

К ведущим организациям Российской Федерации, занимавшихся разработкой методов синтеза и исследованием свойств тетрафтороброматов щелочных металлов, можно отнести Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Нижегородский государственный университет, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Исследования в области применения фторидов галогенов и их производных в области органической химии были начаты немецкими учеными Отто Руффом и Гансом Крюгом. В дальнейшем они были продолжены Л.С. Богуславской и ее коллегами, а также в особенности профессором Тель-Авивского университета Шломо Розеном.

Однако несмотря на достигнутые результаты недостаточность сведений о физико-химических свойствах тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, а также о реакциях взаимодействия всего ряда тетрафтороброматов с различными классами химических соединений, значительно сдерживает их производство и применение.

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 щелочноземельных 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 щелочноземельных 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 тетрафторбро-

матами 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, рентгенофлюоресцентный анализ, термогравиметрический и дифференциально-термический методы, пикнометрия, рентгеноструктурный анализ поликристаллических образцов, нейтроновская 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 с 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснован выбор темы и объекта исследований, показана её актуальность, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, а также научные положения, выносимые на защиту.

В **первой** главе приведен литературный обзор данных по тематике исследования. Для этого фториды галогенов были рассмотрены с точки их активности по отношению к органическим соединениям. Показано особое положение трифторида брома, являющееся следствием его отличительных

физико-химических свойств, в том числе удобным температурным интервалом его нахождения в жидком состоянии (8,8–125,7 °С).

Описано применение наиболее изученных с точки зрения органического синтеза галогенфторидов – трифторидов хлора и брома, а также пентафторида иода в химии органических соединений. Упомянутые галогенфториды выступают в качестве селективных галогенирующих реагентов, но их применение сдерживается ввиду сложности обращения с ними. Выявлены недостатки и ограничения применения фторидов галогенов в органической химии, которые привели в дальнейшем к поиску альтернатив использованию трифторида брома в виде тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов – комплексных соединений с общей формулой $Me_x(BrF_4)_y$. Показано, что на момент начала исследований наиболее исследованным подклассом тетрафтороброматов являлись тетрафтороброматы щелочных металлов. Отмечена недостаточность сведений о синтезе и свойствах подобных соединений трифторида брома и фторидов щелочноземельных металлов.

В ходе анализа литературных данных обнаружено, что наиболее приемлемым способом для синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов является процесс взаимодействия фторидов соответствующих металлов и жидкого трифторида брома.

В выводах к главе 1 сформулированы цель и задачи диссертационной работы и обоснованы направления исследований.

Во **второй главе** приведены результаты исследований по взаимодействию фторидов магния, кальция, стронция и бария с жидким трифторидом брома с целью изучения возможности получения тетрафтороброматов щелочноземельных металлов с общей формулой $Me(BrF_4)_2$. Процесс взаимодействия осуществлялся путем смешивания стехиометрических количеств фторидов щелочноземельных металлов квалификации Ч и трифторида брома чистотой 99,5 % масс.

В качестве инертного разбавителя для предотвращения вскипания BrF_3 и расплавления твердых продуктов использовался фреон-113. После окончания синтеза фреон-113 удалялся из системы путем вакуумной отгонки (в том числе из микропор твердых продуктов, что способствовало разрыхлению и измельчению получаемых тетрафтороброматов). Термодинамический расчет рассматриваемых реакций показал, что процессы взаимодействия рассматриваемых веществ разрешены в температурном интервале от 293 до 393 К.

В рассматриваемом ряду реакций необходимо отметить закономерное уменьшение значения энергии Гиббса. Наиболее склонным к образованию фтороброматом в ряду $Mg(BrF_4)_2 - Ba(BrF_4)_2$ является тетрафторобромат бария. Это объяснимо уменьшением поляризующей способности внешнесферного катиона в ряду $Mg - Ba$, что в свою очередь сказывается на устойчивости образующегося соединения.

Для дальнейшей диагностики получаемых продуктов, а так же для оценки полноты протекания реакций, продукты взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов и жидкого трифторида брома анализировались с использованием методов оценки дисперсного состава, термогравиметрии, сопряженной с дифференциально-сканирующей калориметрией, а так же методов рентгенофазового анализа.

Дисперсный состав определялся визуально-микроскопическим методом и сравнивался с распределением частиц исходных галогенидов металлов по размерам (Рисунок 1).

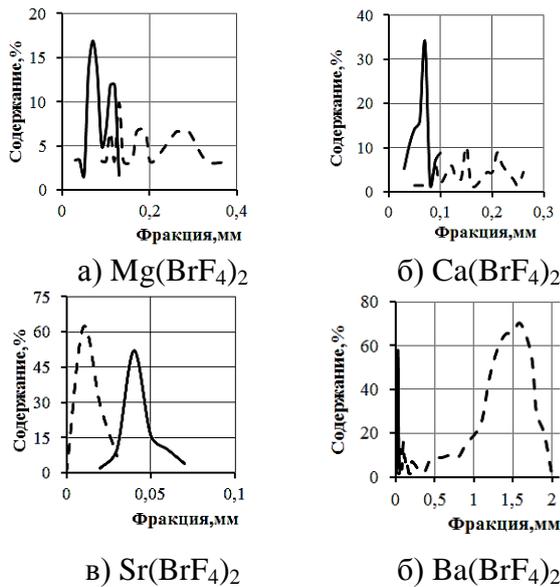


Рисунок 1 – Гранулометрический состав продуктов взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов с жидким трифторидом брома.

— — — — — исходный фторид;
- - - - - предполагаемый фторобромат

анализа (ТГ-ДСК/ДТА) 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. 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 и отвечает инконгруэнтному плавлению соединения, отличного от BaF_2 .

Наибольшее укрупнение произошло в случае взаимодействия фторида бария с трифторидом брома. В случае продукта взаимодействия фторида стронция с трифторидом брома наоборот произошло дополнительное диспергирование твердой фазы.

Далее в главе рассматриваются вопросы *термической устойчивости* получаемых продуктов взаимодействия фторидов магния, кальция, стронция и бария с жидким трифторидом брома (рисунок 2).

Проведенные эксперименты с использованием метода совмещенного термического

Следующий пик на кривой теплового потока с вершиной при температуре 406,8 °С является экзотермическим. Этот пик можно объяснить взаимодействием BrF_3 , выделяющегося при разложении $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, с материалом углеродных тиглей.

Последний экзотермический эффект, соответствующий температуре 536,8 °С, относится к процессу разложения фторполимеров на поверхности графитового тигля.

Далее для продукта взаимодействия BaF_2 и BrF_3 (продукты взаимодействия MgF_2 ,

CaF_2 и SrF_2 с BrF_3 не рассматривались ввиду наличия в них непрореагировавшего трифторида брома) с целью установления наличия продукта, отличного от BaF_2 проводился рентгенофазовый анализ. В исследуемом образце обнаружено соединение, кристаллическая решетка которого имеет отличную структуру от BaF_2 , что подтвердило успешное протекание реакции, приводящее к образованию нового соединения.

Третья глава посвящена изучению закономерностей синтеза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, его состава, физико-химических и физико-механических свойств, а так же структуры его кристаллической решетки. В работе определены такие характеристики соединения, как энтальпия образования, стандартная энтропия, теплоемкость и истинная и насыпная плотности.

Для установления *состава* получаемого соединения и его квалификации использовались различные методы элементного анализа (химический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ), а также рентгенофазовый анализ. Показано, что состав получаемого соединения соответствует стехиометрическому.

Для определения *истинной плотности* $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ применялся пикнометрический метод с использованием фреона-113 в качестве пикнометрической жидкости; определение *насыпной плотности* проводилось согласно ГОСТ 19440-94.

Для определения отсутствующего в литературе значения *энтальпии образования* $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ использовался калориметрический метод. Значение $\Delta_f H^\circ (298)$ составило -2280 кДж/моль.

Экспериментальное определение *теплоемкости* $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ проводилось калориметрическим методом. Значение $C_p^\circ (298)$ составило

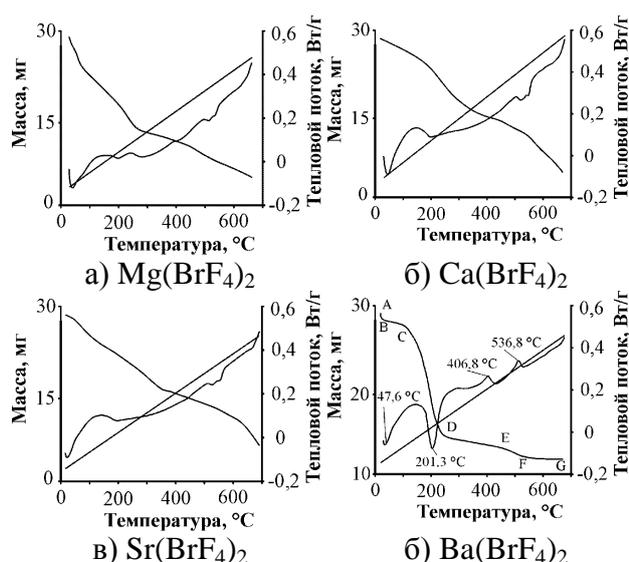


Рисунок 2 – ТГ-ДСК/ДТА анализ продуктов взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов с жидким трифторидом брома

516 Дж/(моль·К). Значение стандартной *энтропии* $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ рассчитывалось по методу Ивановой и составило 238 Дж/(моль·К).

С учетом экспериментально найденных значений термодинамических функций $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ проведен термодинамический анализ взаимодействия BaF_2 и BrF_3 с учетом присутствия в системе фторида водорода. Расчеты проводились по уравнению Улиха; показано, что наличие в системе фторида водорода не влияет на процесс синтеза тетрафторобромата бария. Значения величин термодинамических функций $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Термодинамические функции $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Вещество	$\Delta_f H^\circ (298)$, кДж/моль	$\Delta S^\circ (298)$ Дж/(моль·К)	$C_p^\circ (298)$, Дж/(моль·К)
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	-2280 ± 9	238	516 ± 10

Для изучения *кинетических характеристик* процесса синтеза тетрафторобромата бария применялся метод определения кажущейся энергии активации по зависимости времени полупревращения от температуры. Найденное экспериментально значение энергии активации процесса составило $13,5 \pm 0,3$ кДж/моль. Полученное значение указывает на протекание процесса во внешне-диффузионной области – для ускорения процесса реагирования имеет важное значение гранулометрический состав фторида бария (величина значения его удельной поверхности) и интенсивность массообмена в системе.

В последней части главы приведены результаты *кристаллографических исследований* рассматриваемого соединения. Целью исследований являлось определение ранее неизвестной структуры $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Исследования проводились методом рентгеноструктурного анализа поликристаллического образца с последующим уточнением позиций атомов фтора методами нейтронной дифракции поликристаллического образца, ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а так же квантово-механического расчета.

Решение было найдено в тетрагональном типе решетки (пространственная группа $I\bar{4}$) с параметрами, приведенными в таблице 2. Элементарная ячейка и асимметричный элемент тетрафторобромата бария представлены на рисунке 3.

Таблица 2 – Параметры элементарной ячейки $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z
9,65081(11)	9,65081(11)	8,03453(13)	4

Анализ асимметричного элемента ячейки $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ показал, что длины связи в плоском анионе BrF_4^- находятся в интервале

$1,8006(4) - 1,9351(2)$ Å. Полученные величины согласуются с данными для тетрафторобромата цезия CsBrF_4 ($1,94(4) - 1,97(4)$ Å), рубидия RbBrF_4 ($1,888(9)$ Å) и калия KBrF_4 ($1,890(3)$ Å).

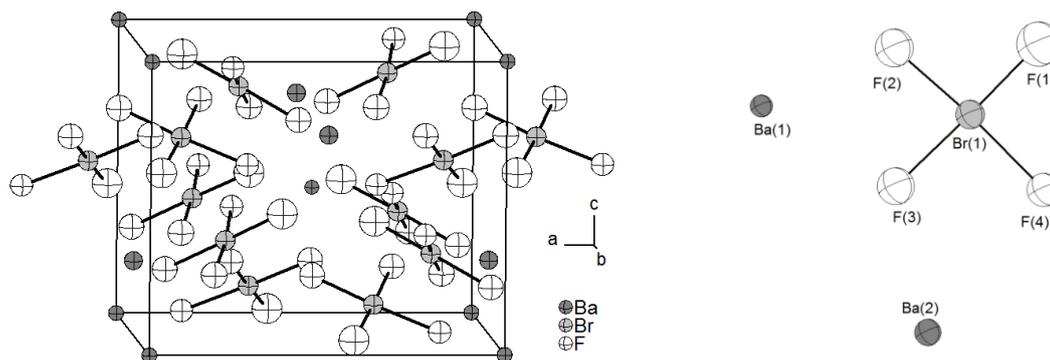


Рисунок 3 – Элементарная ячейка и асимметричный элемент $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Величины углов F–Br–F соответствуют, либо незначительно отличаются от 90° . Таким образом, все атомы фтора и атом брома, принадлежащие одному иону $[\text{BrF}_4]^-$, лежат в одной плоскости, что также согласуется с результатами для тетрафтороброматов щелочных металлов.

В четвертой главе проведено первое исследование химических свойств и реакционной способности тетрафтороброматов (ТФБ) калия, рубидия, цезия и бария по отношению к органическим соединениям из классов алканов, аренов, алкенов (стирол), некоторых азот-содержащих гетероциклов (пиридин, кофеин), а также диазониевых солей. До настоящей работы все сведения о реакциях ТФБ с органическими веществами ограничивались констатациями «реагируют взрывообразно».

Показано, что ТФБ калия, рубидия, цезия и бария проявляют в исследованных реакциях, как правило, бромлирующую, но не фторирующую активность. Установлен следующий ряд реакционной способности в реакциях бромирования ароматических и предельных углеводородов: $\text{KBrF}_4 \leq \text{RbBrF}_4 < \text{CsBrF}_4 < \text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Все исследуемые органические соединения при непосредственном контакте с ТФБ реагируют взрывообразно и с глубоким разложением. В работе найдены условия контролируемого протекания реакций ТФБ с дезактивированными и активированными аренами - нитробензолом, *n*-нитротолуолом, бензолом, толуолом, *n*-пентил- и *изо*-гексилбензолом. Реакции осуществлялись в сухом боксе в инертной атмосфере аргона без доступа света в реакторе из фторопласта-4 смешением избытка раствора соответствующего арена во фреоне-113 в количестве 4 ммоль с 2 ммоль ТФБ при -25°C и дальнейшим нагревом суспензий до $+45^\circ\text{C}$. Показано, что в газообразных продуктах реакции содержится HF, но не F_2 . В случае нитробензола единственным продуктом является *m*-бромнитробензол, образующийся с выходами 12 %, 14 %, 24 % и 84 % при использовании KBrF_4 , RbBrF_4 , CsBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ соответственно. *n*-Нитротолуол реагирует с $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с образованием 2-бром-4-нитротолуола с препаративным выходом 87 % (рисунок 4).

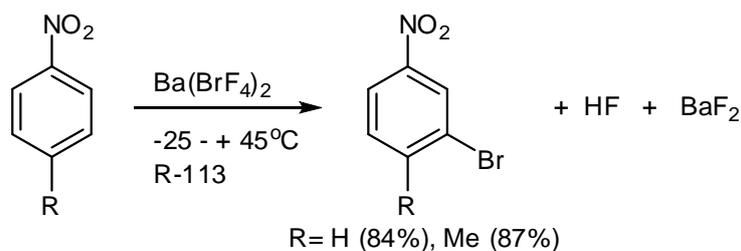


Рисунок 4 – Схема взаимодействия нитробензола и толуола с $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Реакции $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с активированными аренами – бензолом, толуолом, *n*-пентил- и *изо*-гексилбензолом в этих условиях оказались неселективными с образованием по данным ГХ-МС смесей из свыше 10 соединений. Среди главных продуктов идентифицированы изомерные бромбензолы и бромированные бифенилы, а также в следовых количествах изомерные бромфторбензолы. Очень важно отметить, что для толуола, как и для *n*-нитротолуола, не наблюдаются продукты бензильного бромирования метильных групп.

В целом, результаты найденных реакций ТФБ с аренами качественно похожи на известные результаты бромирования аренов действием BrF_3 (Rozen, 1993), т.е можно полагать, что ТФБ в этих случаях являются эквивалентами (источниками) BrF_3 , а сами процессы носят характер электрофильного замещения.

При действии $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ в найденных условиях на кофеин также происходит электрофильное бромирование имидазольного фрагмента и образуется 8-бромкофеин с почти количественным препаративным выходом (рисунок 5). Здесь важно отметить, что поскольку исходный органический субстрат не растворим во фреоне, реакция проходит при контакте двух твердых фаз (кофеин-ТФБ).

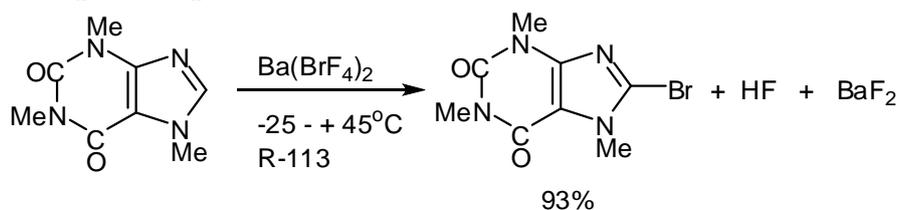


Рисунок 5 – Схема взаимодействия кофеина и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Иной результат достигается при реакции $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с пиридином. В этом случае образуется комплекс пиридина с BrF_3 ($\text{Py} \cdot \text{BrF}_3$) в смеси с BaF_2 . (рисунок 6).

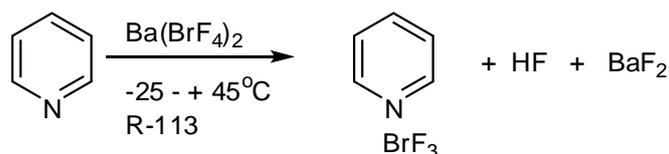


Рисунок 6 – Схема взаимодействия пиридина и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Этот комплекс получен ранее при действии на пиридин BrF_3 (Naumann 1975, Rozen 2012) и мог бы быть перспективным реагентом, однако он обладает чрезмерно высокой реакционной способностью (взрывается при

контакте с воздухом и в инертной атмосфере со следами влаги), не позволившей зарегистрировать даже его ЯМР спектры.

Показано, что данный комплекс, полученный в условиях обнаруженной реакции (рисунок 6), имеет более спокойный химический характер в сравнении с комплексом в индивидуальном состоянии, благодаря тому, что находится в смеси с BaF_2 как инертным разбавителем. Он медленно разлагается на воздухе и хранится в атмосфере азота или аргона продолжительное время. Это положительное свойство может открыть новые возможности безопасного и контролируемого использования комплекса $(\text{Pu} \cdot \text{BrF}_3)$ (BaF_2) в органическом синтезе. Действительно, было установлено, что при контакте полученного $(\text{Pu} \cdot \text{BrF}_3)$ (BaF_2) с ароматическими углеводородами при комнатной температуре происходит мягкое и селективное электрофильное бромирование не только дезактивированных (нитробензол, *n*-нитротолуол), но и активированных аренов (бензол, толуол) с образованием *m*-бромнитробензола (23%), 2-бром-4-нитротолуола (19%), бромбензола (89%) и 2-бромтолуола (87%). Эти реакции являются первыми примерами селективного бромирования бензола и алкилбензолов действием BrF_3 . При этом обращает на себя внимание обнаруженная необычно высокая *орто*-региоселективность бромирования толуола.

Взаимодействия ТФБ с фреоновыми растворами стирола и *n*-нитробензолдиазоний тозилата ($4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$) как представителя стабильных диазониевых солей начинается очень бурно уже при -25°C . Данные реакции оказались неселективными и образующими несколько десятков продуктов. Среди продуктов реакции со стиролом идентифицированы методом ГХ-МС бромстиролы ($\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCBr}=\text{CH}_2$), а также в следовых количествах бромфторстиролы ($\text{C}_6\text{H}_3\text{BrFCH}=\text{CH}_2$). В случае $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ мы надеялись на получение нитрофторбензола, что могло бы стать новым вариантом реакции Шимана, но идентифицированы только продукты превращений, как диазониевого, так и тозилатного фрагментов, не содержащие фтор (рисунок 7).

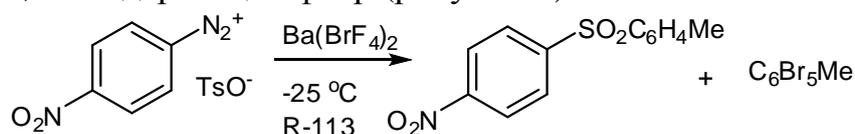


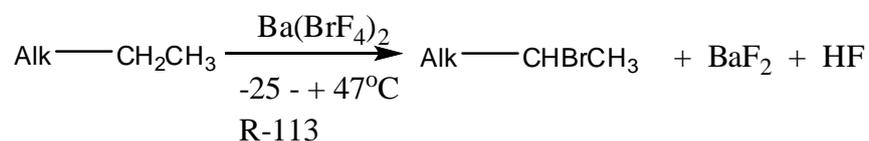
Рисунок 7 – Схема взаимодействия НБДТ и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

В целом, обнаруженные превращения со стиролом и диазониевой солью ввиду малой селективности не представляют, по-видимому, практического интереса.

Впервые показано, что ТФБ селективно реагируют даже с предельными углеводородами с образованием алкилбромидов. При контакте гексана, октана и декана с ТФБ калия, рубидия и цезия наблюдается слабое разогревание реакционной смеси, но в случае $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ происходит сильная экзотермическая реакция со вскипанием реакционной массы и выделением

газообразного HF. По данным ГХ-МС в жидких продуктах, кроме непрореагировавших алканов и микропримесей не идентифицированных соединений, обнаруживаются только их 2-бромпроизводные. Более детально обнаруженная реакция исследована на примере Ва(BrF₄)₂ и гомологического ряда нормальных алканов С6-С16, а также циклогексана в условиях, описанных выше реакций с аренами. Суспензии Ва(BrF₄)₂ с 2-кратным мольным избытком алкана в растворе фреона готовились при -30 °С, затем реактор самопроизвольно разогревался, и при 17 °С происходил скачкообразный экзотермический процесс с саморазогревом реакционной массы до температуры кипения фреона -113 47,5 °С.

Аналитические выходы образующихся из парафинов С6-С16 2-бромалканов составляют 58-69%. В случае реакции с деканом 2-бромдекан препаративно выделен с выходом 51% и идентифицирован методом ЯМР.



Alk = C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇, C₉H₁₉, C₁₀H₂₁, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉

Рисунок 8 – Схема взаимодействия ряда алканов и Ва(BrF₄)₂

Обнаруженные реакции высокоселективны и проходят в беспрепятственно мягких условиях по сравнению с традиционными методами свободно-радикального бромирования алканов, что открывает перспективы новых путей функционализации углеводородов.

Методом изотермической калориметрии определены тепловые эффекты реакций бромирования изученных алканов действием Ва(BrF₄)₂ и показано, что величины ΔH возрастают от -1451 Кдж/моль для С₆H₁₄ до -2370 Кдж/моль для С₁₆H₃₄ и находятся в линейной зависимости от количества метиленовых групп алкана. Судя по тому, что найденные значения ΔH намного превосходят известные тепловые эффекты реакций бромирования алканов (-30 ÷ -50 Кдж/моль), они отражают не столько тепловой эффект собственно органической реакции, сколько другие процессы, в том числе, вероятно, разрушение кристаллической решетки ТФБ.

Интересно, что циклогексан в отличие от линейных алканов реагирует с Ва(BrF₄)₂ неселективно, давая смесь из свыше 20 органических продуктов, в том числе, и соединений фторорганической природы в минорных количествах. Основным продуктом является бромциклогексан (содержание в смеси 18%), но кроме него идентифицированы дибромциклогексан (3%), 1-бром-2-фторциклогексан (6%), а также производные бромциклогексана, содержащие два (6%), три (5%) и четыре (1.5%) атома фтора.

Обнаруженные реакции ТФБ с алканами в перспективе могут представлять практический интерес для органического синтеза, но в первую очередь они интересны своим необычным характером, не имеющим в ряде

случаев аналогий среди известных процессов бромирования в ряду алифатических углеводородов. К ним можно отнести в первую очередь повышенную региоселективность и низкий температурный порог начала реакций. Другим удивительным обстоятельством является тот факт, что, как показано выше, ТФБ по отношению к метиларенам (толуол, *n*-нитротолуол) выступают в качестве электрофильных бромлирующих агентов, не проявляя способности к бензильному (свободнорадикальному) бромированию. С другой стороны, они легко бромлируют алканы, т.е. вступают в реакцию, которую традиционно относят к свободнорадикальным. Отсюда возникают важные вопросы относительно механизмов этих процессов.

Строго говоря, цель диссертации состояла в определении химических свойств ТФБ в реакциях с широким спектром органических соединений для выявления наиболее перспективных направлений дальнейших исследований. При этом детальное изучение механизмов обнаруженных реакций по понятным причинам не могло входить в задачу того же исследования. Тем не менее, мы считаем целесообразным выдвинуть некоторые гипотезы, в той или иной степени объясняющие полученные результаты.

Прежде всего, следует подчеркнуть, что все обнаруженные реакции органических соединений с ТФБ протекают на поверхности последних, т.е. в гетерогенных системах твердое тело - жидкость или твердое тело – твердое тело (бромирование кофеина). Результаты рентгенокристаллографических исследований $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ (вторая глава диссертации) показывают вероятность 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), даже без учета возможных дефектов поверхностей. Наличие таких центров и их координация с органическими субстратами хорошо согласуется с электрофильной бромлирующей активностью ТФБ по отношению к аренам, пиридину, кофеину. В то же время, эта модель не дает объяснений результатам реакций ТФБ с алканами, если полагать эти реакции свободнорадикальными, особенно учитывая отсутствие реакций бензильного бромирования метиларенов. На этих основаниях можно предположить, что и в случае алканов бромирование протекает по механизму электрофильного замещения путем атаки активных центров поверхности ТФБ BrF_2^+ или BrF_3 на С-Н связи алканов через двухэлектронные трехцентровые связи и промежуточное образование неустойчивых интермедиатов гипервалентного брома $\text{Alk}-\text{BrF}_2$. Конечно, это предположение очень дискуссионно и является не более, чем гипотезой, хотя проведенное нами моделирование такого процесса методом DFT, по крайней мере, его не опровергает. Мы отдаем себе также отчет, что выдвинутая гипотеза не дает объяснений аномальным результатам реакций с циклогексаном и повышенной региоселективности бромирования алканов по положению 2. Таким обра-

зом, реальные механизмы открытых реакций далеки до полного понимания и требуют специального изучения.

Обнаруженные и исследованные в диссертации 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.

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 $Ba(BrF_4)_2$, равная 182 °С.

Исследованы некоторые физико-механические свойства $Ba(BrF_4)_2$, 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
$t_{пл}$, °С	182
Плотность: – истинная, г/см ³ – насыпная, г/см ³	3,93 1,34
Кристаллографические данные: – сингония – пространственная группа – a, b, c, Å – объем элементарной ячейки, Å ³	Тетрагональная $I\bar{4}$ 9,65081(11), 9,65081(11), 8,03453(13) 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 $KBrF_4 \leq RbBrF_4 < CsBrF_4 < Ba(BrF_4)_2$.

4. Установлено, что $Ba(BrF_4)_2$ 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 $Ba(BrF_4)_2$, 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 $Ba(BrF_4)_2$ на кофеин с образованием с высоким выходом 2-бромкофеина.

При взаимодействии $Ba(BrF_4)_2$ с пиридином как π -дефицитным гетероциклическим соединением происходит не бромирование ядра, а образование известного комплексного соединения пиридина с BrF_3 в смеси с BaF_2 . Наличие твёрдого BaF_2 как инертного разбавителя чрезмерно активного комплекса $Pu \cdot BrF_3$ 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК,

Web of Science и Scopus:

1. Ivlev S., Sobolev V., Markus H. et al. Synthesis and Characterization of Barium Tetrafluoridobromate(III) $Ba(BrF_4)_2$ // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 2014. – № 36. – P. 6261–6267.
2. 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.
3. 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 für anorganische und allgemeine Chemie. – 2013. – Vol. 639. – Issue 15. – P. 2846–2850.
4. Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Квантово-химическое обоснование формы аниона BrF_4^- в составе тетрафторобромата калия // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8-3. – С. 610–614.
5. 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.
6. Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Диаграмма состояния системы фторид калия–трифторид брома // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 38–41.
7. Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В. Д., Жерин И.И. Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 44-49.
8. Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Шагалов В.В., Филимонов В. Д., Жерин И.И. Исследование процесса бромирования н-гексана тетрафтороброматом бария $Ba(BrF_4)_2$ // В мире научных открытий. – 2014. – №. 4. – С. 359–367.

9. Sobolev V. I. , Radchenko V. B. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. p-Nitrotoluene Bromination Using Barium Fluorobromate $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1040. – P. 337–341.

10. Sobolev V. I. , Radchenko V. B. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. n-Hexane bromination using barium fluorobromate $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10. – P. 280–283.

11. Sobolev V. I. , Ostvald R. V. , Zherin I. I. Investigating the synthesis and thermal stability of barium tetrafluorobromate (III) // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 11. – P. 92–95.

12. Sobolev V. I. , Radchenko V. B. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. Electrophilic bromination of nitrobenzene using barium tetrafluorobromate (III) // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 11. – P. 88-91.

13. Sobolev V. I. , Radchenko V. B. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. Low temperature n-alkanes bromination without catalysts // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 11. – P. 84–87.

14. Соболев В. И. , Ивлев С. И. , Шагалов В. В. , Оствальд Р. В. , Матыскин А. В. Разработка установки для создания осушенной атмосферы путем сорбции влаги воздуха на цеолите // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55. – №. 2/2. – С. 96–99.

Материалы Всероссийских и международных конференций:

15. Sobolev V. I. , Ivlev S. I. , Shagalov V. V. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. Research of interaction between KBrF_4 and some organic solvents // *20th International Symposium on Fluorine Chemistry: Program; Abstracts, Kyoto, July 22-27. – 2012. – Tokyo: Atomic Energy Society of Japan, 2012. – P. 299.*

16. Sobolev V. I. , Ostvald R. V. , Zherin I. I. , Radchenko V. B. , Filimonov V. D. Interaction of fluorohalogenates of alkali and alkali-earth metals with arenediazonium tosylates, nitrobenzene and styrene // *17th European Symposium on Fluorine Chemistry: Book of Abstracts, Paris, July 21-25, 2013. - Paris: Les Belles lettres, 2013. – P. 381.*

17. Ivlev S. I. , Woidy P. . , Kraus F. . , Voytenko M. Y. , Shagalov V. V. , Sobolev V. I. , Zherin I. I. , Ostvald R. V. Crystallographic studies of cesium and barium tetrafluorobromates(III) // *International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology: Book of Abstracts, Tomsk, June 2-6, 2014. - Tomsk: TPU Publishing House, 2014. – P. 55*

18. Соболев В. И. Исследование взаимодействия бромида бария с элементарным фтором // Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи: тезисы докладов Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию химического факультета ИГУ, Иркутск, 23-26 Мая 2013. - Иркутск: ИрГУ, 2013. – С. 48–49.