

УДК 541.138.2 : 546.161 : 547.221.321.539

**КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ АНОДНОГО
ФТОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ***И. Н. Рожков*

Рассматривается современное состояние проблемы электрохимического фторирования органических соединений. Обсуждается механизм замещения водорода на фтор при анодном окислении в безводном фтористом водороде и в апротонных органических растворителях. Показано, что при окислении в апротонных растворителях на платине образование связи C—F обусловлено реакцией органического катион-радикала с анионом фтора, находящимся в электролите. Приведены доводы в пользу механизма электрохимического фторирования в HF, не связанного с окислением аниона фтора.

Библиография — 160 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1222
II. Основные представления о механизме электрохимического фторирования в безводном фтористом водороде	1223
III. ЕСЕ-Механизм анодного фторирования в апротонных растворителях	1226
IV. Ориентация нуклеофильной атаки в катион-радикалах ароматических соединений	1234
V. Катион-радикальный путь электрохимического фторирования в HF	1243

I. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое фторирование в безводном фтористом водороде является одним из важных промышленных методов получения перфторированных органических соединений. Этот интересный процесс, разработанный Саймонсом свыше 25 лет тому назад^{1,2}, заключается в электролизе растворов органических соединений в безводном HF на никелевых электродах. Таким способом получают полностью фторированные алканы, карбоновые кислоты и их производные, простые эфиры, третичные амины, алкансульфофториды и другие классы органических соединений. Электрохимическое получение фторорганических соединений обладает целым рядом преимуществ перед другими методами фторирования. Прежде всего, это наиболее экономичный и сравнительно безопасный процесс. Кроме того, существенная особенность и привлекательность метода Саймонса состоит в том, что этот способ позволяет получать перфторированные продукты, сохранившие в своей молекуле функциональную группу исходного соединения.

Электрохимическое фторирование — на первый взгляд простой и удобный метод синтеза, обладает однако целым рядом существенных недостатков. Обычно этот процесс приводит только к исчерпывающему фторированию органической молекулы, и продукты частичного фторирования получить не удастся. Электрохимическое фторирование сопровождается меньшей, чем в других методах, но все же значительной деструкцией углеродного скелета исходной молекулы. При этом выход продуктов, сохранивших начальную структуру в большинстве случаев не превышает 30%.

Начиная с 1950 г. были предприняты многочисленные попытки улучшить, модернизировать процесс Саймонса. Однако несмотря на то, что библиография в этой области насчитывает свыше 250 работ, механизм и основные закономерности электрохимического фторирования оставались до последнего времени практически неисследованными, что было обусловлено крайней трудностью работы в безводном фтористом водороде³⁻⁷. По меткому выражению Дрезднера⁸ электрохимическое фторирование — «это в значительной мере искусство, и успехи здесь определяются не только экспериментальным мастерством».

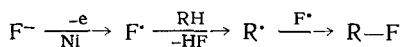
Однако в самое последнее время в лаборатории академика И. Л. Кнунянца были получены результаты, которые позволили приоткрыть «завесу тайны» над механизмом этой сложной реакции. В настоящем обзоре мы рассмотрим факты, свидетельствующие в пользу механизма анодного фторирования через первоначальное окисление органических соединений.

II. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ В БЕЗВОДНОМ ФТОРИСТОМ ВОДОРОДЕ

В настоящее время выдвинуто несколько гипотез о механизме электрохимического фторирования в HF: 1) радикальный механизм; 2) фторирование высшими фторидами никеля; 3) фторирование комплексными фторидами никеля. В этой части обзора рассмотрены в основном лишь те экспериментальные данные, которые не соответствуют этим гипотетическим механизмам и указывают на иной характер анодного фторирования.

1. Радикальный механизм

Первичным актом реакции по этому механизму, предложенному еще Саймонсом в 1950 г.¹, является окисление на аноде аниона фтора до радикала. Образование перфторорганических соединений — это результат последующего гомолитического замещения атомов водорода по схеме:



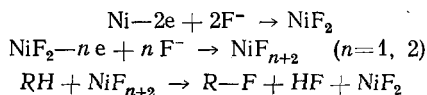
Нагазе⁵ полагает, что электрохимическое фторирование — «это анодная реакция, весьма определенно свободно-радикального типа». Чанг и Ватанабе⁹ считают, что выделяющийся F_2 адсорбируется на никелевом аноде, покрытом пленкой NiF_2 . Непосредственно фторирование происходит в растворе HF при температуре не выше 20°. Образование только перфторированных соединений объясняется тем, что малофторированные продукты растворимы в HF, и поэтому продолжают участвовать в процессе. В то же время полностью фторированные органические соединения теряют свою основность и становятся практически нерастворимыми в HF. Именно поэтому только перфторированные соединения удаляются из электролита — либо в виде газообразных продуктов, либо отслаиваются на дне электролизера в виде тяжелых жидкостей.

Схема радикального механизма явилась первой, но, как выяснилось, весьма упрощенной попыткой объяснить получаемые результаты. Прежде всего следует отметить сильное различие в продуктах реакции при электрохимическом фторировании и при действии на органические соединения элементарного фтора. Непонятна, например, также причина неудачных попыток фторирования Cl_2 до ClF_3 действием фтора в раст-

воре HF; в то же время при анодном фторировании ClF_3 образуется с высоким выходом^{10, 11}. Абсолютно неясными при таком радикальном механизме остаются также вопросы о влиянии материала электрода на электрохимический процесс: 1) оказалось, что никель является единственным пригодным материалом для анода¹²; 2) на соотношение продуктов фторирования третичных аминов влияет даже сорт никеля и его кристаллическая структура^{13, 14}; 3) при использовании новых никелевых электродов наблюдается своеобразный, довольно длительный индукционный период, когда при пропускании тока перфторированные продукты не образуются^{4, 13, 14}; 4) на процесс фторирования оказывает влияние и материал катода — при использовании катода из мягкого железа (вместо никеля) выход перфтораминов снижался в 3 раза¹⁵.

2. Фторирование высшими фторидами никеля

Фторирующими агентами по этому гипотетическому механизму являются высшие фториды никеля — NiF_3 и NiF_4 ^{16–19}. Вначале, при анодной поляризации никелевых электродов в HF, происходит образование дифторида, а затем высших фторидов никеля. Это и является причиной индукционного периода. Далее, органическая молекула, находящаяся в растворе HF, взаимодействует с такой видоизмененной поверхностью анода. Результатом подобного гетерофазного фторирования является образование перфторированных соединений.



В работе¹⁹ показано, что образование NiF_2 в абсолютном HF приводит к очень высокой омической поляризации. Добавление H_2O (до 2%) к HF сильно снижает сопротивление ячейки, поскольку покрытие анода становится полупроводниковым. По мнению авторов, вода необходима для стабилизации частиц с атомом никеля в высшем валентном состоянии — NiOF и NiOF_2 . На основании этой концепции авторы¹⁹ даже ориентировочно оценили содержание высших фторидов никеля в покрытии анода: на их образование расходуется от 0,1 до 1% пропущенного тока.

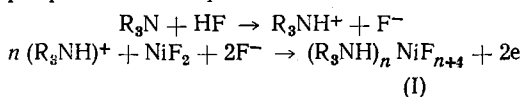
Механизм, по которому анодное фторирование органических соединений осуществляется гетерофазно высшими фторидами никеля, также не позволяет дать приемлемого объяснения целому ряду фактов. Во-первых, если такой механизм действительно осуществляется, то введение добавок к никелю, например таких как кобальт, должно благоприятно сказаться на процессе фторирования (высшие фториды кобальта являются, как известно²⁰, хорошими фторирующими агентами). Однако такие добавки резко ухудшают электрохимический процесс — возрастает деструкция и уменьшается выход²¹. Кроме того, между продуктами, получаемыми при электролизе и фторированием высшими фторидами металлов, имеются качественные различия^{3–5}. В частности, отличительной чертой электрохимического процесса является сохранение функциональной группы исходного соединения. При фторировании же CoF_3 функциональные группы в органической молекуле отщепляются.

3. Фторирование комплексными фторидами никеля

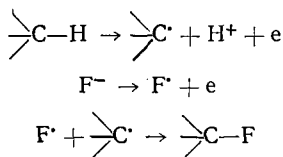
Согласно этому механизму, впервые предложенному Бердоном и Тэтлоу в 1960 г.⁴, при электролизе в HF на никелевом электроде образуются хорошо проводящие ток комплексные соединения органического

вещества с фторидами никеля $(\text{RH})_3\text{NiF}_6$ и $(\text{RH})_2\text{NiF}_6$. Непосредственно фторирование, т. е. замещение атомов водорода на фтор в органической молекуле, происходит при разложении этих комплексов. Косвенные подтверждения этой схемы были найдены позднее: 1) при электролизе раствора KF в HF в прианодном слое были обнаружены ²² окрашенные анионы $[\text{Ni}^{+3}\text{F}_6]^{-3}$ и $[\text{Ni}^{+4}\text{F}_6]^{-2}$; 2) K_4NiF_6 при 0° в безводном HF реагирует с ксеноном с образованием XeF_2 ²³.

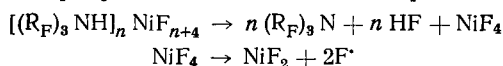
Войтович и Казаков²⁴ считают эту схему сомнительной, поскольку комплексные фториды должны оказывать фторирующее действие, подобное действию CoF_3 . При этом электрохимические процессы не должны приводить к образованию перфторированных продуктов с сохранившейся функциональной группой. Схема фторирования, по мнению этих авторов, выглядит следующим образом. Первичным актом электрохимического процесса следует считать образование NiF_2 , который в присутствии ионов фтора и, например, протонированного третичного амина электрохимически окисляется в комплексное соединение типа (I), мало растворимое во фтористом водороде



Вещество R_3N , вступившее в комплекс, далее электрохимически окисляется по связям $\text{C}-\text{H}$ с образованием радикалов, рекомбинирующих затем с радикалами фтора, возникающими на аноде вследствие разряда анионов фтора.



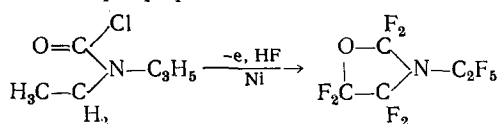
Образующийся полностью (или почти полностью) фторированный амин теряет основность, в результате чего комплекс распадается по схеме:



Основное направление электрохимического фторирования — замещение водорода в органической молекуле на фтор — объясняется тем, что в процессе образования комплекса происходит адсорбция органического вещества на аноде, приводящая к ослаблению связей $\text{C}-\text{H}$. Вследствие этого происходит преимущественная атака радикальным фтором именно этих связей, а связи $\text{C}-\text{C}$ разрушаются в значительно меньшей степени. В случае веществ, не обладающих основностью, фторирование происходит на поверхности комплексных неорганических фторидов K_2NiF_6 . На такой поверхности преобладает электрохимическое окисление $\text{C}-\text{C}$ -связей, что приводит к значительной деструкции исходной молекулы.

Однако, несмотря на всю привлекательность, этот механизм электрохимического фторирования не дает объяснения ряду фактов. Во-первых, если образуется комплексное соединение, то неясно, почему большой избыток органического вещества благоприятствует образованию полностью фторированных соединений^{25, 26}. Во-вторых, если анодное фторирование — радикальный процесс, то введение в исходную органическую молекулу акцепторных заместителей должно затруднять ради-

кальное фторирование и приводит к образованию лишь частично фторированных соединений. Однако при электрохимическом фторировании в HF сульфонов^{27, 28} и нитроалканов²⁹ были выделены исключительно перфторированные продукты. В-третьих, при такой схеме реакции непонятно, почему при снижении плотности тока фрагментация органической молекулы возрастает^{8, 30}. И, наконец, трудно дать объяснение реакциям циклизации^{31, 32} и изомеризации^{33, 34}, характерным для процессов электрохимического фторирования в HF на никеле.

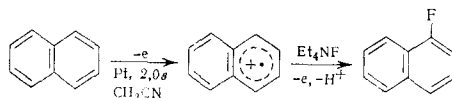


При анодном фторировании N-алкилпиперидинов замещение атомов водорода на фтор сопровождается своеобразной изомеризацией углеродного скелета. При фторировании изопропил-, изобутил- и изоамилпиперидинов образуются смеси перфторалкилпиперидинов с изо- и нормальным строением алкильной цепи. Содержание нормального изомера возрастает с увеличением длины цепи, достигая 75—90% для изоамила. При фторировании аминов с нормальным строением алкильных заместителей образования перфторированных продуктов *изо*-строения не наблюдается³⁴.

III. ЕСЕ-МЕХАНИЗМ АНОДНОГО ФТОРИРОВАНИЯ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Характерным для рассмотренных выше гипотетических механизмов электрохимического фторирования в HF является гомолитическая реакция с участием радикального фтора. При этом считалось⁷, что «единственными анионами, присутствующими в растворе, являются ионы фтора, что исключает возможность протекания иных процессов, кроме разряда аниона фтора». Очевидно, что фторирование радикального типа может происходить при потенциале анода, достаточном для окисления F^- , т. е. при потенциале выше 2,85в^{35—39}.

Однако многие классы органических соединений окисляются при значительно меньших анодных потенциалах⁴⁰. Это различие в потенциалах окисления открыло возможность для нового пути введения фтора в органическую молекулу в рамках электрохимического процесса. В 1970 г. Кнунянц, Рожков и Бухтиаров^{41—43} нашли, что анодное окисление можно использовать для генерирования на платиновом аноде органического катиона, который далее реагирует с анионом фтора, находящимся в растворе, с образованием связи $\text{C}-\text{F}$. Этот способ применим для анодного фторирования многих классов органических соединений, имеющих потенциалы окисления ниже 2,85в.



Такой метод анодного фторирования органических соединений открыл широкие возможности для изучения механизма процесса, так как позволил избавиться от безводного HF как растворителя и от никеля как единственного пригодного анодного материала. Оказалось, что анодное замещение водорода на фтор в органической молекуле гладко осуществляется на платине в растворах фторидов в апротонных раствори-

телях. Так например, 9,10-дифенилантрацен окисляется на Pt в ацетонитриле при потенциале 1,45в* с образованием катион-радикала. В ненуклеофильной среде этот катион-радикал достаточно устойчив, и методом циклической вольтамперометрии с треугольным импульсом удалось показать обратимость переноса электрона⁴⁴⁻⁴⁶. На осциллополюрограмме при анодной поляризации наблюдается пик окисления дифенилантрацена до катион-радикала (рис. 1, а, кривая BA_1M), который при обратной катодной развертке принимает один электрон и восстанавливается до исходного соединения (рис. 1, а, кривая MC_1D). Соотношение высот анодного (A_1) и катодного (C_1) пиков равно 1 : 1⁴⁴.

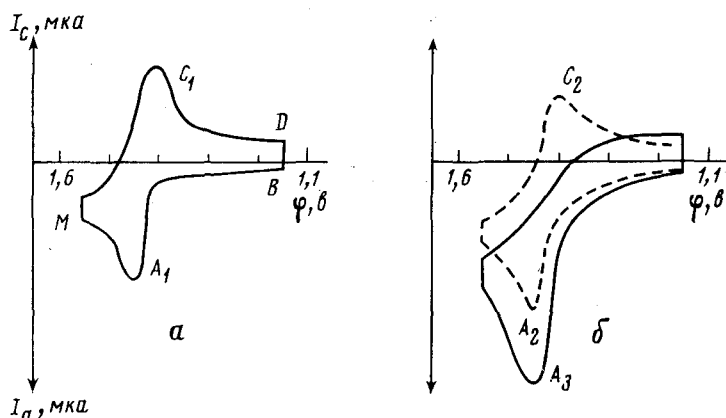


Рис. 1. Циклическая вольтамперометрия 9,10-дифенилантрацена: а) ненуклеофильная среда (CH_3CN , Et_4NClO_4); б) то же в присутствии аниона фтора (Et_4NF).

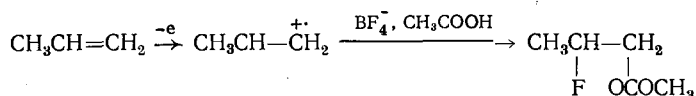
При добавлении к этому раствору тетраэтиламмонийфторида наблюдаются весьма показательные изменения⁴⁷⁻⁴⁹ (рис. 1, б): анодный пик (A_3) при том же потенциале увеличивается и соответствует уже процессу двухэлектродного окисления; перенос электронов на анод становится необратимым процессом — катодный пик при обратной развертке отсутствует. Константа скорости реакции катион-радикала с анионом фтора велика, однако при снижении температуры до -30° и увеличении скорости развертки на два порядка катодный пик (рис. 1, б, C_2) все же удается зафиксировать.

Полученная картина прекрасно соответствует теории так называемого ECE-механизма (где символом E обозначают электрохимическую, а C — химическую стадии процесса)⁵⁰⁻⁵³. Ранее на примере 9,10-дифенилантрацена⁵⁴⁻⁵⁶ было показано, что при добавлении пиридина первоначальный одноэлектронный механизм окисления превращается в двухэлектронный. Аналогично при окислении 9-фенилантрацена⁵⁷ анодный пик в осциллополюрограмме резко увеличивается в присутствии H_2O . Препаративный электролиз 9,10-дифенилантрацена в присутствии аниона фтора (CH_3CN , Et_4NF , $\varphi=1,45$ в) приводит к 9,10-дифтор-9,10-дифенилдигидроантрацену с выходом 75%⁵⁸. Электролиз дифенилантрацена при потенциале 1,90 в⁵⁹ (соответствующем потенциалу образования бикатиона⁴⁶) в растворе $(\text{CH}_3)_4\text{NH}_2\text{F}_3$ в CH_3CN приводит к тем же результатам. Таким образом, в данном случае реализуется схема

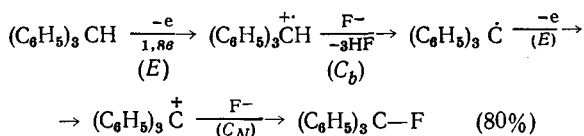
* Потенциалы в этом обзоре приведены относительно нормального водородного электрода.

Реакция ацетидаирования характерна для процессов анодного окисления не только олефинов, но также и алканов и алкилбензолов⁶⁹. Для того, чтобы избежать протекания этой реакции, при электролизе обычно применяют другие растворители, и в частности CH_2Cl_2 ^{70, 71}.

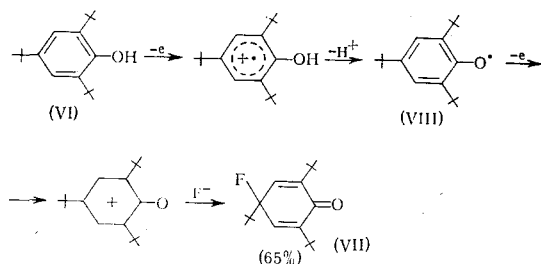
В реакции анодного фторирования олефинов источником аниона фтора, как недавно выяснилось, может служить и анион BF_4^- . Так, при анодном окислении олефинов в уксусной кислоте на фоне тетрафторбората аммония образуются фторсодержащие ацетаты⁷²:



При анодном окислении органических соединений на Pt в CH_3CN в присутствии аниона фтора возможна и реакция замещения водорода на фтор (также при потенциалах значительно ниже потенциала окисления аниона фтора). Этот процесс наблюдался нами для ароматических соединений (см. ниже) и в тех случаях^{73, 75}, когда промежуточно образующийся катион-радикал органической молекулы способен к быстрому элиминированию протона под действием основания. Так например, при окислении трифенилметана очевидно по EC_bEC_N -схеме образуется с высоким выходом тритилфторид⁷³:



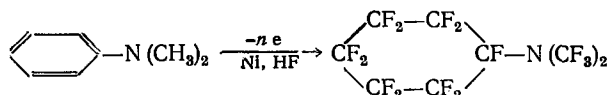
Подобное быстрое элиминирование протона (стадия C_b) — чрезвычайно характерно для катион-радикалов не только алкилбензолов, но также и для фенолов^{40, 74}. По EC_bEC_N -схеме при окислении *трис-трет-бутилфенола* (VI) получается хинофторид (VII)⁷⁵. Аналогичное образование хинохлорида наблюдалось ранее при окислении (VI) в присутствии аниона хлора^{76, 77}. В работе⁷⁸ было зафиксировано при анодном окислении образование устойчивого голубого радикала (VIII).



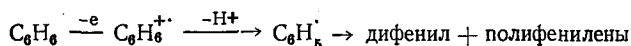
Отличительная черта анодного окисления ароматических соединений в присутствии аниона фтора — частичное замещение водорода на фтор с сохранением ароматической структуры. При этом реализуется схема EC_NEC_b -фторирования. Так например, при окислении бензола на Pt в CH_3CN образуется фторбензол с выходом 40%⁷⁹:



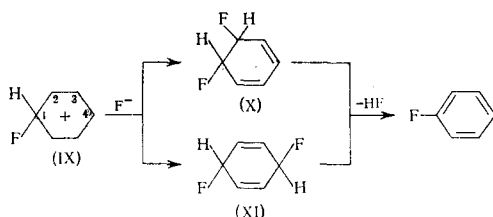
В то же время фторирование ароматических соединений по Саймонсу (в безводном HF на никеле) происходит как правило исчерпывающе с образованием производных перфторциклогексана⁵⁻⁷, и в некоторых случаях смолообразных продуктов^{2, 80, 81}.



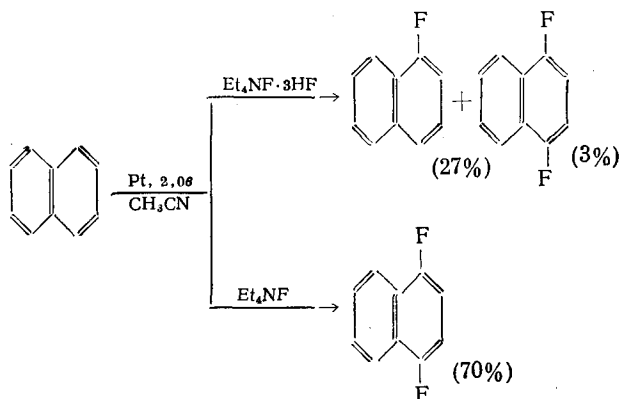
При окислении на Pt методом циклической вольтамперометрии⁸² было показано, что бензол образует катион-радикал при потенциале 2,63 в. Этот катион-радикал быстро элиминирует протон, после чего происходит полимеризация с образованием полифениленовой пленки на аноде

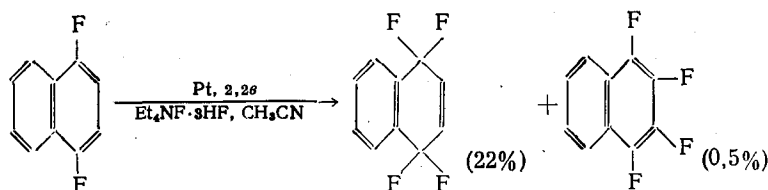


В присутствии аниона фтора стабилизация катион-радикала достигается нуклеофильной атакой F^- . Возможно, что приведенная выше $\text{EC}_\text{N}\text{EC}_\text{b}$ -схема образования фторбензола несколько сложнее: аренииевый ион (IX) может присоединить второй анион фтора. Эта нуклеофильная атака (IX) должна следовать по атомам углерода в положениях 2 или 4 с образованием дифторциклогексadiens (X) и (XI). Как показывают расчеты методом INDO⁸³ по программе TOREAMOR^{84, 85}, именно на этих атомах углерода сосредоточен наибольший положительный заряд в катионе (IX): C(1) — (+0,254); C(2) — (+0,140); C(3) — (—0,012); C(4) — (+0,275).



Анодное фторирование нафталина на Pt в зависимости от условий реакции приводит к образованию 1-фторнафталина и 1,4-дифторнафталина^{41, 42}. При длительном электролизе наблюдается дальнейшее фторирование с образованием 1,1,4,4-тетрафтордигидронафталина и следов 1,2,3,4-тетрафторнафталина.



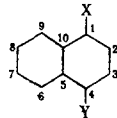


Обращает на себя внимание четкая ориентация замещения водорода на фтор: вначале образуется только 1-фторнафталин, а затем 1,4-дифторнафталин. В то же время при анодном цианировании⁸⁶ и ацетоксилировании⁸⁷⁻⁸⁹ образуется смесь 1- и 2-замещенных нафталинов. Важно подчеркнуть, что при анодном фторировании нафталина связь С—F может образоваться только за счет реакции с анионом фтора. При этом радикальное фторирование F^\cdot исключено, поскольку анодный потенциал равен всего лишь 2,0 в. В то же время цианирование и ацетоксилирование могут быть радикальными процессами, поскольку потенциалы окисления равны 0,73 в для CN^- ⁸⁶ и 1,83 в для CH_3COO^- ⁹⁰. Подтверждением радикального процесса при анодном ацетоксилировании является образование метилнафталинов⁸⁸. Это свидетельствует об окислении ацетат-аниона до радикала, его последующем декарбоксилировании и образовании метильного радикала.

В случае анодного фторирования нафталина (когда исключена гомолитическая реакция замещения) можно предположить, что ориентация нуклеофильной атаки аниона F^- будет определяться распределением положительного заряда в катион-радикале нафталина⁴². Анализ данных табл. 1 показывает, что при анодном фторировании на Pt за-

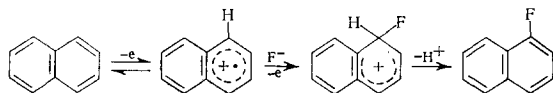
ТАБЛИЦА 1

Распределение заряда в катион-радикале

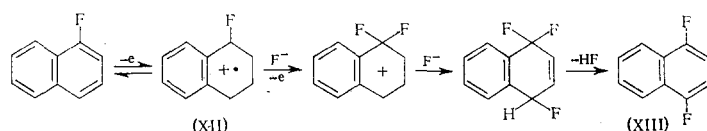


X	Y	Суммарный заряд на атоме										Метод расчета	Ссылка на литературу
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
H	H	0,181	0,069	0,069	0,181	—	—	—	—	—	—	MOX	42
H	H	0,104	0,048	0,048	0,104	0,010	—	—	—	—	0,010	CNDO	91
F	H	0,392	0,004	0,080	0,120	0,032	0,101	0,066	0,067	0,117	-0,037	INDO	48
F	H	0,338	0,001	0,053	0,104	0,027	0,079	0,044	0,049	0,091	-0,020	CNDO	91
F	H	0,242	0,049	0,054	0,163	—	0,122	0,042	0,056	0,112	—	MOX	42
F	F	0,380	0,017	0,017	0,380	-0,016	0,099	0,066	0,066	0,099	-0,016	INDO	48
F	F	0,331	0,006	0,006	0,331	-0,006	0,049	0,047	0,047	0,049	-0,006	CNDO	91

мещение водорода на фтор происходит у атома углерода, несущего наибольший суммарный положительный заряд в катион-радикале. Таким образом, первоначальная нуклеофильная атака определяется распределением плотности положительного заряда.

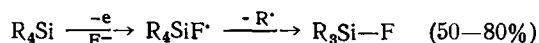


В катион-радикале 1-фторнафталина положительный заряд в положении 1 равен 0,392; в положении 4 заряд равен 0,120. В этом случае весьма вероятна нуклеофильная атака в положение 1 с последующей стабилизацией катиона присоединением второго аниона F^- и отщеплением HF :



Такое направление атаки катион-радикала (XII) косвенно подтверждается образованием тетрафтордигидронафталина при анодном фторировании (XIII).

Все приведенные выше *ECE*-схемы анодного фторирования на Pt заключаются в последовательном переносе двух электронов, разделенном промежуточной химической стадией (реакция с нуклеофилом или элиминирование протона). В некоторых случаях анодное фторирование может происходить с переносом на анод только одного электрона. Примером подобного процесса служит анодное окисление тетраалкилсиланов, приводящее в присутствии F^- к замещению алкильного радикала на фтор⁹².



В заключение этого раздела необходимо проанализировать опубликованную недавно работу Эберсона⁹³. Автор на основании некоторых экспериментальных данных⁹⁴⁻⁹⁶ и теоретического рассмотрения сделал вывод о том, что взаимодействие катион-радикалов ароматических соединений с анионами галогенов X^- сводится лишь к переносу электрона. Нуклеофильная атака анионами галогенов по мнению Эберсона теоретически не может происходить вследствие запрета согласно правилам Дьюара — Циммермана⁹⁷. Предположив, что атака нуклеофила происходит вдоль прямой, перпендикулярной плоскости кольца и проходящей через середину связи $C-C$, Эберсон различает случай супраповерхностной (взаимодействующая с π -системой кольца орбиталь нуклеофила симметрична, рис. 2, а) и антаповерхностной атаки (взаимодействующая с π -системой кольца орбиталь нуклеофила антисимметрична, рис. 2, б). Переходное состояние 7-членного цикла соответствует в пер-

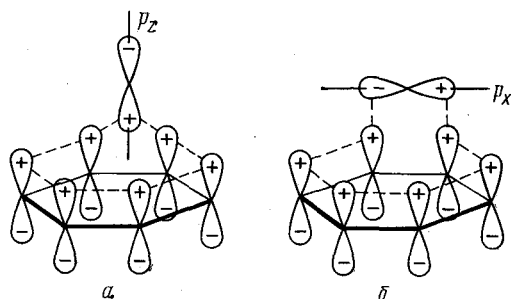


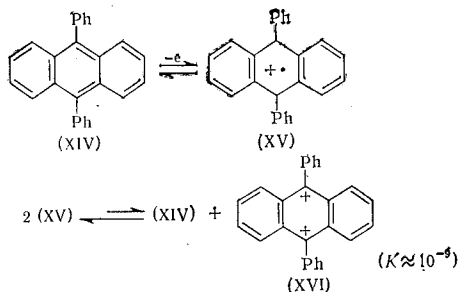
Рис. 2. Расположение орбиталей переходного состояния реакции нуклеофильной атаки катион-радикала ароматического соединения: а) супраповерхностная атака; б) антаповерхностная атака.

вом случае хюккелевской, а во втором случае антихюккелевской систем. При восьми электронах (системы с нечетным числом электронов трактуются как системы с добавочным фиктивным электроном) второе переходное состояние ароматично и соответствует разрешенному про-

цессу, а первое антиароматично и, следовательно, запрещено правилами Дьюара — Циммермана. Уязвимым пунктом и аргументации Эберсона является⁵⁸ выбор орбитали нуклеофила, взаимодействующей с катион-радикалом. Эберсон учитывает только p_z -орбиталь галогенов. Между тем из оценки интегралов перекрывания в случае F^- и Cl^- следует, что взаимодействие p_z - и p_x -орбиталей галогена с p_z -орбиталями атомов углерода — близкие величины⁵⁸. Таким образом, хотя супраповерхностное взаимодействие (рис. 2, а) действительно запрещено правилами Дьюара — Циммермана, нуклеофильная атака катион-радикалов ароматических соединений анионами галогенов может происходить в результате неучтенного Эберсоном антаповерхностного взаимодействия неподеленной пары X^- , находящейся на p_x -орбитали (рис. 2, б).

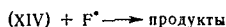
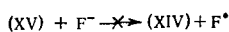
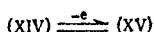
В качестве экспериментального подтверждения нуклеофильной атаки катион-радикала ароматического соединения анионами галогенов можно привести следующие факты. 1) Миллингтон⁹⁸ показал, что при анодном окислении нафталина в присутствии Br^- образуется с высоким выходом 1-бромнафталин. 2) Катион-радикал дифенилантрацена реагирует с анионом Cl^- с образованием хлорсодержащих продуктов неустановленной структуры⁹⁹. 3) Химическое окисление анизола и нафталина^{100, 101} пероксидисульфатом натрия до соответствующих катион-радикалов приводит в присутствии Cl^- к соответствующим монохлорароматическим соединениям. 4) нуклеофильная атака катион-радикалов ароматических соединений анионом F^- происходит, по-видимому, при действии XeF_2 в HF ^{102, 103}. 5) Бердэн⁹¹ приводит ряд веских доводов в пользу нуклеофильной атаки F^- катион-радикалов ароматических соединений в процессе фторирования CoF_3 . 6) Анодное окисление ароматических соединений в присутствии аниона фтора в целом ряде случаев приводит к образованию фторсодержащих соединений.

Кинетика циклической вольтамперометрии дифенилантрацена (XIV) в присутствии аниона фтора убедительно подтверждает нуклеофильную реакцию F^- с катион-радикалом⁵⁸. При этом другие возможные пути реакции отвергаются. Так, механизм диспропорционирования катион-радикала^{104–106} нереален, поскольку в этом случае необходимо предположить чрезвычайно высокое значение константы скорости реакции F^- с бикатионом (XVI). Кроме того, изучение кинетики реакции (XV) с пиридином показывает, что это реакция первого порядка по дифенилантрацену, что исключает механизм диспропорционирования (XV)^{107, 108}.



Высокий потенциал окисления F^- исключает и другой возможный путь реакции, который позволил бы «избежать» нуклеофильной атаки F^- ка-

тион-радикала (XV):



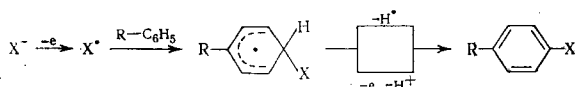
IV. ОРИЕНТАЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОЙ АТАКИ В КАТИОН-РАДИКАЛАХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Полученные за последние годы данные убедительно показывают, что электрохимическое окисление ароматических соединений в ненуклеофильной среде как правило происходит с переносом на анод одного электрона и образованием катион-радикалов¹⁰⁹. В нуклеофильной среде процесс окисления становится двухэлектронным — реализуется *ECE*-механизм анодного замещения (ацетоксилирование, цианирование, метоксилирование)^{110, 111}. Исключительность анодного фторирования по *ECE*-механизму заключается в том, что для этой реакции невозможно протекание параллельного гомолитического процесса (анодный потенциал недостаточен для образования F^\bullet). Между тем ацетоксилирование, цианирование, метоксилирование осуществляются при потенциалах анода, достаточных для окисления соответствующих анионов до радикалов.

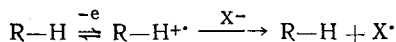
Образование продуктов замещения в анодном процессе можно представить как результат реакций, протекающих по следующим механизмам.

а) *ECE*-Механизм. В этом случае предполагается, что ориентация нуклеофильной атаки и следовательно соотношение изомеров определяется распределением плотности положительного заряда в катион-радикале ароматического соединения^{40, 42, 47, 94, 112}.

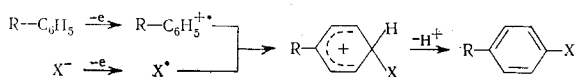
б) Радикальный механизм. При этом должна наблюдаться аналогия с гомолитическим ароматическим замещением.



К таким же продуктам будет приводить и реакция, заключающаяся в первоначальном окислении ароматического субстрата с последующей окислительно-восстановительной реакцией катион-радикала с анионом X^- .



в) Параллельное окисление. Происходит одновременное окисление ароматической молекулы до катион-радикала и окисление аниона X^- . В этом случае ориентация замещения должна определяться распределением плотности неспаренного электрона в катион-радикале.

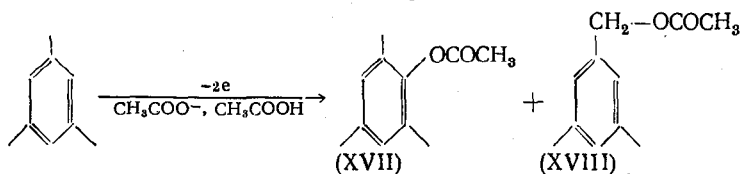


Видно, что процессы по всем трем механизмам а, б, в связаны с переносом на анод двух электронов. Таким образом, микрокулонометрия в этих случаях неинформативна. Основным доводом в пользу *ECE*-механизма в случае цианирования или ацетоксилирования некоторые авторы выдвигают результаты поляризационных измерений, которые фиксируют эффект анодной деполяризации при добавлении ароматического

соединения. Слабость таких доводов недавно критиковалась Миркиным¹¹¹.

По нашему мнению анодное, ацетоксилирование и цианирование может одновременно осуществляться как по *ECE*-, так и по радикальному механизму. В зависимости от условий анодные процессы протекают в большей степени по тому или другому пути²³. Огромное влияние на распределение продуктов реакции при этом имеет состояние поверхности анода и адсорбция. Весьма показательны данные по влиянию адсорбции на распределение продуктов ацетоксилирования анизол на Pt¹¹³. Как оказалось, в отсутствие каких-либо добавок соотношение образующихся *o*-/*n*-анизилацетатов равно 2,2. При добавлении в электролит небольших количеств нафталина содержание *орто*-изомера резко снижается, и отношение *o*-/*n*-продуктов становится равным 1. По-видимому, в отсутствие добавок реализуется главным образом радикальный механизм ацетоксилирования: соотношение продуктов хорошо согласуется с ориентацией атаки при гомолитическом замещении водорода в анизоле. При добавлении сильно адсорбирующегося на Pt нафталина поверхность анода блокируется, в результате чего окисление ацетат-аниона затрудняется. Конкуренцию нафталину в борьбе за место на поверхности Pt анода может оказать лишь такой сильный электронодонор, как анизол. В этом случае анизол окисляется до катион-радикала, ацетоксилирование его происходит преимущественно по *ECE*-механизму, и соотношение *o*-/*n*-изомеров хорошо согласуется с результатами анодного фторирования.

Весьма показательным является также влияние материала анода на соотношение продуктов ацетоксилирования мезитилена¹¹⁴.



Соотношение продуктов ацетоксилирования в ядро (XVII) и в боковую цепочку (XVIII) сильно зависит от материала анода: для платины (XVII)/(XVIII)=4,4, а для графита (XVII)/(XVIII)=23. Очевидно, на Pt адсорбция ацетата велика, происходит его окисление с последующей радикальной реакцией в боковую цепь. На графите же адсорбция ацетата мала⁷, поэтому в основном происходит адсорбция мезитилена, его окисление до катион-радикала с последующей реакцией с CH_3COO^- . В этом случае ацетоксилирование происходит почти исключительно в ядро. Оказывает влияние на соотношение продуктов ацетоксилирования мезитилена и состав электролита¹¹⁵.

Ниже будет рассмотрена ориентация замещения водорода на фтор при анодном фторировании ароматических соединений.

1. Донорные заместители

Особенность анодного фторирования ароматических соединений по *ЕСЕС*-механизму (закрывающаяся в невозможности протекания параллельных гомолитических реакций) отчетливо проявляется при сопоставлении с другими процессами анодного ароматического замещения. В табл. 2 суммированы данные по влиянию заместителей на ориентацию анодного замещения в ароматических соединениях. Там же приведены результаты некоторых гомолитических реакций и реакций «окислитель-

ТАБЛИЦА 2

Соотношение продуктов в реакциях замещения $R-C_6H_5 \rightarrow R-C_6H_4-X + X-C_6H_5$

№	R	Анодная реакция			Химическая реакция	X	Соотношение изомеров, %				Ссылка на литературу
		$\varphi, \text{в}$	анион	растворитель*			$X-C_6H_5$	орто-	мета-	пара-	
1	CH_3	2,63	F·3HF	A		F	—	43	—	57	47, 116
2	»	—	CH_3COO	У		CH_3COO	—	48	11	41	117
3	»	2,13	»	У		»	—	43	11	46	89
4	»	—	CN	M		CN	—	40	8	52	118
5	»	—	CN	A		CN	—	32	2	65	86
6	»				$Na_2S_2O_8 + LiCl + CuCl_2$	Cl	—	58	4	38	100, 101
7	»				$(R'OCO_2)_2 + CuCl_2$	$R'OCO_2$	—	57	15	28	119
8	»				F_2, CF_3COOH	F	—	67	15	18	120
9	»				$(CH_3COO)_2$	CH_3	—	57	26	17	121
10	C_2H_5	2,13	CH_3COO	У		CH_3COO	—	44	10	46	89
11	»			У		»	—	48	12	40	88
12	$t-C_3H_7$	2,30	F·3HF	A		F	2	48	—	50	122, 123
13	»	2,13	CH_3COO	У		CH_3COO	—	44	17	39	89
14	$t-C_4H_9$	2,20	F·3HF	A		F	17	17	—	66	122, 123
15	$t-C_4H_9$		CH_3COO	У		CH_3COO	—	27	25	48	88
16	»	2,13	»	У		»	—	35	22	43	89
17					$(C_6H_5COO)_2$	C_6H_5	—	24	49	27	121
18	OCH_3	1,85	F·3HF	A		F	2	43	—	55	47, 116
19	»	—	CH_3COO	У		CH_3COO	—	70	2	28	117
20	»	1,73	»	У		»	—	86	—	14	87
21	»	»	»	У		»	—	67	4	29	89
22	»	2,03	»	У		»	—	68	—	32	113
23**	»	»	»	У		»	—	50	—	50	113
24	»	—	CN	A		CN	—	53	—	47	118
25	»	—	CN	A		CN	—	51	—	49	86
26	»	1,98	NO_2	A		NO_2	—	***	—	***	124
27	»				XeF_2, HF	F	—	52	5	42	125
28	»				$Ag_2S_2O_8 + CH_3COOH$	CH_3COO	—	68	1	31	126
29	»				$(CH_3COO)_2$	CH_3	—	74	15	11	121
30	OC_2H_5	1,85	F·3HF	A		F	—	40	—	60	47, 116
31	F	2,63	F·3HF	A		F	—	—	—	99	127
32	»	2,19	CH_3COO	У		CH_3COO	—	34	8	58	89
33	»				$(R'OCO_2)_2 + CuCl_2$	$R'OCO_2$	—	33	22	45	119
34	»				XeF_2, HF	F	—	30	—	70	102
35	F				$(CH_3COO)_2$	CH_3	—	57	37	6	121
36	Cl	2,63	F·3HF	A		F	16	25	—	61	123, 127
37	»	2,19	CH_3COO	У		CH_3COO	—	37	6	58	89
38	»		CN	A		CN	—	50	—	50	118
39	»				$Co(OCOCH_3)_3$	CH_3COO	10	30	—	60	128
40	»				$(R'OCO_2)_2 + CuCl_2$	$R'OCO_2$	—	54	13	33	119
41	»				$Na_2S_2O_8 + LiCl + CuCl_2$	Cl	—	40	5	55	101
42	»				$(CH_3COO)_2$	CH_3	—	62	28	10	121
43	Br	2,63	F·3HF	A		F	18	21	—	61	127
44	»	2,23	CH_3COO	У		CH_3COO	—	30	4	66	89
45	»				$(CH_3COO)_2$	CH_3	—	62	28	10	121

* Растворитель: А — ацетонитрил, У — CH_3COOH , М — метанол.

** Электролиз в присутствии нафталина.

*** Изомеры, обнаруженные в продуктах электролиза.

ного» замещения в ароматическом ядре, которым приписывается механизм с промежуточным образованием катион-радикалов с последующей нуклеофильной атакой. Анализ всех этих данных позволяет сделать следующие выводы.

1. При анодном фторировании ароматических соединений с донорными заместителями ни в одном случае не было зафиксировано обра-

зования *m*-фторсодержащих изомеров (см. табл. 2, №№ 1, 12, 14, 18, 30, 31, 36, 43). В отличие от этого, анодное ацетоксилирование и цианирование приводят в большинстве случаев к значительному содержанию *meta*-изомера в продуктах реакции (табл. 2, №№ 2, 3, 4, 10, 11, 13, 15, 17, 21, 32, 37, 44). Реакции «окислительного» замещения также приводят к образованию *meta*-изомера (табл. 2, №№ 6, 7, 27, 33, 40, 41). Гомолитическое замещение во всех случаях приводит к образованию *meta*-изомера (табл. 2, №№ 8, 9, 17, 29, 35, 42, 45).

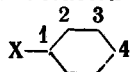
2. При анодном фторировании ароматических соединений с донорными заместителями (*t*-C₄H₉, OCH₃, OC₂H₅, Cl, Br) обычно образуется преимущественно пара-изомер; отношение *n*/*o* = 2—3. В случае заместителей CH₃ и *i*-C₃H₇ отношение *n*/*o* = 1. В то же время в других процессах анодного замещения и при «окислительном» замещении преобладает как правило *o*-изомер (табл. 2, №№ 2, 6, 7, 11, 13, 19, 20, 21, 24, 27, 28). В реакциях гомолитического замещения также обычно преобладает *орто*-изомер (табл. 2, №№ 8, 9, 17, 29, 35, 42, 45).

3. Отличительной чертой анодного фторирования является *ipso*-атака, приводящая к замещению групп *i*-C₃H₇, *t*-C₄H₉, OCH₃ и атомов Cl и Br (табл. 2, №№ 12, 14, 18, 36, 43).

4. Резкое отличие ориентации замещения наблюдается в случае фтор-бензола — образуется исключительно *пара*-изомер.

ТАБЛИЦА 3

Распределение суммарной плотности заряда в катион-радикале



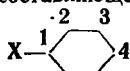
X	Метод расчета *	Суммарный заряд на атоме				Ссылка на литературу
		1	2	3	4	
CH ₃	1	0,206	0,060	0,052	0,188	122, 123
	2	0,130	0,073	0,076	0,064	103
C(CH ₃) ₃	1	0,178	0,051	0,048	0,168	122, 123
O—CH ₃	1	0,185	0,037	0,045	0,095	»
O—CF ₃	1	0,299	0,032	0,057	0,145	»
S—CH ₃	1	0,074	0,046	0,048	0,063	»
S—CF ₃	1	0,081	0,050	0,049	0,074	»
F	1	0,430	0,018	0,069	0,170	»
	2	0,276	0,131	0,103	0,093	103
	3	0,380	0,015	0,045	0,158	91
Cl	1	0,110	0,053	0,055	0,072	122, 123

* Методы расчета: 1 — INDO^{122,123}; 2 — MWN¹⁰³; 3 — CNDO/2⁹¹.

Сопоставим теперь данные, приведенные в табл. 2, с результатами расчетов плотности положительного заряда (табл. 3, 4) и спиновой плотности (табл. 5) для катион-радикалов ароматических соединений. На основании совокупности всех данных можно сделать следующие выводы о деталях механизма анодного фторирования и об ориентации нуклеофильной атаки в катион-радикалах ароматических соединений.

1. Нуклеофильная атака аниона фтора определяется распределением плотности положительного заряда в катион-радикале ароматического соединения. При этом только одна π -составляющая заряда не определяет позицию атаки. Например, в катион-радикалах анизола и хлорбензола π -составляющая заряда в положении 1 равна соответственно —0,047 и —0,135. В то же время суммарный заряд в положении 1 равен +0,185 (анизол) и +0,110 (хлорбензол). Атака в положение 1 проис-

ТАБЛИЦА 4

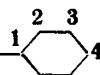
Распределение плотности π -составляющей заряда в катион-радикал

X	Метод рас- чета *	π -Составляющая заряда на атоме			
		1	2	3	4
CH ₃	1	0,301	0,076	0,067	0,263
»	2	0,308	0,083	0,055	0,266
C(CH ₃) ₃	1	0,286	0,074	0,057	0,243
O—CH ₃	1	-0,047	0,049	0,026	0,124
O—CF ₃	1	0,117	0,067	0,050	0,210
S—CH ₃	1	-0,109	0,017	0,018	0,071
S—CF ₃	1	-0,108	0,031	0,020	0,090
F	1	0,233	0,065	0,070	0,257
»	2	0,341	0,081	0,068	0,299
Cl	1	-0,135	0,031	0,019	0,088
»	2	0,323	0,084	0,071	0,306
Br	2	0,304	0,084	0,067	0,294

* Методы расчета: 1—INDO; 2—MOX.

ТАБЛИЦА 5

Распределение спиновой плотности в катион-радикале X



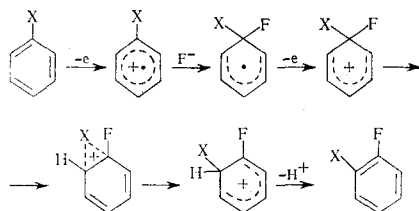
X	Метод рас- чета *	Суммарная спиновая плотность на атоме			
		1	2	3	4
CH ₃	1	-0,340	-0,115	+0,029	-0,410
»	2,а	0,308	0,093	0,070	0,310
»	3	0,339	0,081	0,033	0,355
O—CH ₃	1	+0,077	-0,166	+0,103	-0,205
»	2,б	0,258	0,122	0,048	0,282
O—CF ₃	1	-0,129	-0,166	+0,087	-0,331
S—CH ₃	1	+0,064	-0,044	+0,030	-0,048
S—CF ₃	1	+0,031	-0,064	+0,044	-0,077
F	1	-0,263	-0,138	+0,054	-0,401
»	4	-0,282	-0,114	+0,011	-0,355
Cl	1	+0,047	-0,045	+0,030	-0,051

* Методы расчета: 1—INDO; 2,а—MOX¹⁸⁰; 2,б—MOX¹²⁹; 3—ASMO—SI¹⁸⁰; 4—CNDO/2⁹¹.

ходит и для анизола и для хлорбензола, поскольку был получен фторбензол — продукт замещения группы OCH₃ и атома хлора.

2. Распределение плотности неспаренного электрона как правило хорошо коррелирует с распределением положительного заряда в катион-радикале (атом с наибольшим положительным зарядом характеризуется и наибольшей спиновой плотностью). Тем не менее распределение плотности неспаренного электрона не оказывает влияния на ориентацию атаки при анодном фторировании. Так например, на основании распределения спиновой плотности нельзя объяснить в случае анизола *ipso*-атаку и одновременное отсутствие мета-изомера.

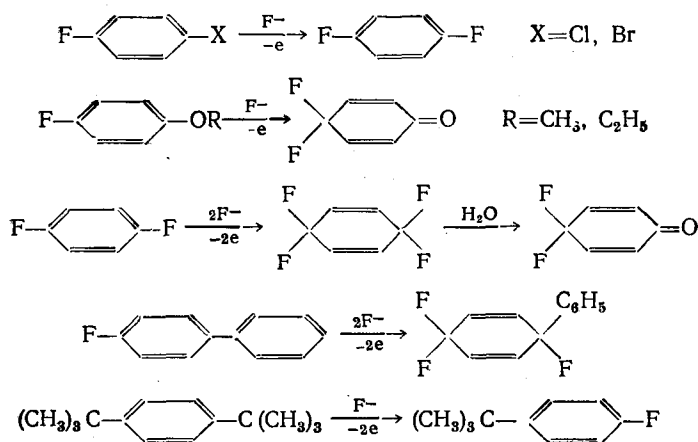
3. Нуклеофильная атака анионом фтора катион-радикалов ароматических соединений с донорными заместителями осуществляется в *n*- и *l*-положения, по наибольшему положительному заряду. При этом орто-изомер вероятно образуется в результате *ipso*-атаки с последующим окислением и изомеризацией аренииевого иона ¹³¹.



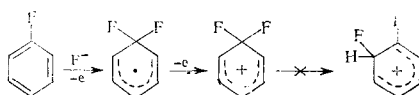
Непосредственным подтверждением *ipso*-атаки при анодном фторировании является замещение Cl, Br, OCH₃, *i*-C₃H₇ и *t*-C₄H₉-групп на фтор с образованием фторбензола:



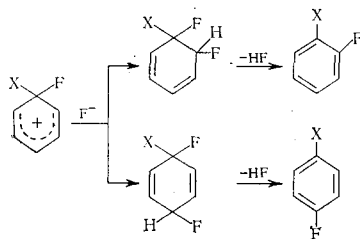
Кроме того, *ipso*-атака отчетливо видна также при анодном фторировании *n*-дизамещенных производных бензола^{86, 127, 132}:



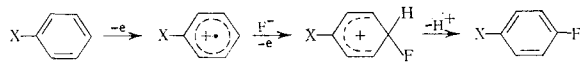
4. Отсутствие непосредственной атаки в *орто*-положение предполагается на основании следующего. В катион-радикалах толуола и *трет*-бутилбензола положительные заряды в *о*- и *м*-положениях очень близки; в катион-радикалах анизола и хлорбензола заряд в *м*-положении даже превышает заряд в *о*-положении. Тем не менее во всех этих случаях образуется значительное количество *орто*-изомера, в то время как *мета*-изомер не был обнаружен. Особенно наглядным является пример фторбензола. Это единственный случай, когда не происходит образования *орто*-изомера, хотя общая картина распределения положительного заряда в катион-радикале качественно такая же, как и для других донорных заместителей. Этот факт легко находит объяснение в рамках представлений об *ipso*-атаке (в соответствующем арениниевом ионе миграция фтора невозможна).



5. Результатом *ipso*-атаки аниона фтора может быть также образование и *para*-изомера по следующей схеме:



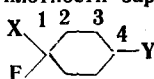
Подобное образование *para*-изомера, возможно, происходит дополнительно к описанной выше схеме *ECE*-механизма.



6. Стабилизация арениониевого иона, образующегося после *ipso*-атаки, может происходить только в *o*- и *n*-положения, что следует из расчетов распределения положительного заряда в этих катионах (см. табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Распределение плотности заряда в катионе



X	Y	Метод расчета *	Плотность заряда на атоме			
			1	2	3	4
H	F	1	0,251	0,150	-0,072	0,508
H	F	2	0,186	0,135	-0,075	0,421
F	H	1	0,493	0,112	-0,026	0,300
F	H	2	0,399	0,120	-0,032	0,230
F	F	1	0,490	0,122	-0,057	0,527
F	F	2	0,399	0,118	-0,073	0,450
Cl	H	1	0,288	0,127	-0,012	0,244
CH ₃	H	1	0,267	0,140	-0,026	0,248
F	<i>t</i> -C ₄ H ₉	1	0,498	0,090	-0,021	0,267
F	O-CH ₃	1	0,495	0,100	-0,045	0,414
F	C ₆ H ₅	1	0,500	0,085	-0,009	0,252
F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ F	1	0,481	0,091	-0,013	0,241

* Методы расчета: 1—INDO; 2—CNDO/2st.

7. В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что анодное окисление ароматических соединений с донорными заместителями в присутствии аниона фтора проводилось при потенциалах значительно ниже 2,87 в. В этих условиях окисление аниона фтора до радикала невозможно, и поэтому гомолитические процессы исключены. Именно поэтому можно говорить о «чистых» случаях ориентации нуклеофильной атаки катион-радикалов ароматических соединений при анодном фторировании. Различия в ориентации при анодном фторировании, с одной стороны, и ацетоксилировании, цианировании, метоксилировании, с другой, — можно, по-видимому, истолковать как вклад гомолитического процесса при ацетоксилировании и цианировании.

2. Акцепторные заместители

Анодные процессы с участием ароматических соединений с акцепторными заместителями (C_6H_5-A) изучены пока крайне слабо: опубликована одна работа в 1971 г. по анодному фторированию бензотрифторида¹³⁶, и в 1975 г. появились три сообщения по анодному трифторацетоксилированию¹³³⁻¹³⁵. Малое количество работ в этой области объясняется очень высоким анодным потенциалом (2,5—3,5 в), необходимым для окисления соединений типа C_6H_5-A . Между тем при столь высоких потенциалах окисление субстрата сопровождается целым рядом побочных процессов: окислением растворителя и других компонентов электролита и, разумеется, следов воды, всегда присутствующей в качестве примеси даже в тщательно высушенных апротонных растворителях.

ТАБЛИЦА 7

Соотношение продуктов в реакциях замещения $R-C_6H_5-R-C_6H_4-X$

№	R	Анодная реакция			Химическая реакция	X	Соотношение изомеров, %			Ссылка на литературу
		Ф	анион	растворитель*			орто	мета	пара	
1	COOCH ₃	2,98	F·3HF	A	$(C_6H_5COO)_2$	F	46	34	20	122
2	»	2,83	»	A		F	46	42	12	122
3	»	2,8	CF ₃ COO	T		CF ₃ COO	51	34	15	134
4	»	2,83	BF ₄	M		»	69	—	31	135
5	»					C ₆ H ₅	58	17	25	121
6	COF	3,23	F·3HF	A	$(R'OCO_2)_2 + CuCl_2$	F	33	33	33	122
7	CO-CH ₃	2,98	»	A		F	51	29	20	122
8	»	2,88	»	A		F	58	27	15	122
9	»	2,8	CF ₃ COO	T		CF ₃ COO	54	32	14	134
10	»	2,93	BF ₄	M		»	100	—	—	135
11					$(C_6H_5COO)_2$	R'OCO ₂	50	33	17	119
12	CN	3,23	F·3HF	A		F	56	29	15	122
13	»	2,8	CF ₃ COO	T		CF ₃ COO	45	30	25	134
14	»					C ₆ H ₅	60	10	30	121
15	CCl ₃	3,13	F·3HF	A		F	37	37	25	122
16	CF ₃	3,4	»	A	$(R'OCO_2)_2 + CuCl_2$	F	—	100	—	136
17	»	2,8	CF ₃ COO	T		CF ₃ COO	35	47	18	134
18	»	3,5	»	T		»	72	—	28	133
19	»					R'OCO ₂	47	51	2	119
20	»					F ₂ +CF ₃ COOH	25	61	14	120
21	»				$(C_6H_5COO)_2$	XeF ₂ +HF	32	54	14	103
22	»					C ₆ H ₅	29	41	30	121
23	NO ₂	3,73	F·3HF	A		F	50	50	—	122
24	»	4,53	CF ₃ COO	T		CF ₃ COO	37	47	16	133
25	»	2,8	»	T		»	22	59	19	134
26	»				$XeF_2 + HF$ $F_2 + CF_3COOH$ $(C_6H_5COO)_2$	F	19	51	12	103
27	»					F	20	65	15	120
28	»					C ₆ H ₅	62	10	28	121

* Растворитель: A—CH₃CN, T—CF₃COOH, M—CH₂Cl₂+CF₃COOH.

Введение в ароматическое ядро акцепторного заместителя вместо донорного приводит в случае анодного фторирования на Pt в CH₃CN к весьма существенным изменениям в соотношении образующихся продуктов. Кнунянц, Алиев и Рожков показали, что при фторировании соединений с такими заместителями как COCH₃, COOCH₃, COF, CN,

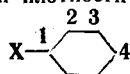
CCl_3^{122} образуются все три возможных фторсодержащих изомера в соотношении орто>мета>пара (см. табл. 7). При этом неожиданно выяснилось, что картина распределения фторированных изомеров в случае ацетофенона, метилбензоата и бензонитрила удивительно сходна с распределением изомеров при трифторацетоксилировании этих соединений¹³⁴. Исключение составляют бензотрифторид (при анодном фторировании образуется исключительно *мета*-изомер) и нитробензол (образуются *орто*- и *мета*-изомеры в соотношении 1:1).

Анализ результатов анодного фторирования ароматических соединений с акцепторными заместителями в сопоставлении с данными расчетов распределения положительного заряда и спиновой плотности в соответствующих катион-радикалах показывает следующее.

1. Распределение плотности положительного заряда в катион-радикале (см. табл. 8, 9) не определяет ориентацию замещения. В некото-

ТАБЛИЦА 8

Распределение суммарной плотности заряда в катион-радикале

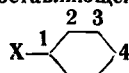


X	Метод расчета *	Суммарный заряд на атоме			
		1	2	3	4
COCH_3	1	-0,025	0,083	0,025	0,098
COOCH_3	1	0,033	0,076	0,034	0,094
COF	1	-0,049	0,096	0,027	0,106
CF_3	1	0,013	0,103	0,076	0,065
»	2	0,02	0,08	0,05	0,04
»	3	0,106	0,082	0,085	0,070
CN	1	0,138	0,068	0,055	0,098
NO_2	1	0,071	0,038	0,060	0,075
»	3	0,192	0,096	0,080	0,088

* Методы расчета: 1—INDO¹²²; 2—CNDO/2⁹⁷; 3—MWH¹⁰³.

ТАБЛИЦА 9

Распределение плотности π -составляющей заряда в катион-радикале *



X	π -Составляющая заряда на атоме				X	π -Составляющая заряда на атоме			
	1	2	3	4		1	2	3	4
COCH_3	-0,114	0,073	0,009	0,119	CN	-0,012	-0,014	0,014	0,025
COOCH_3	-0,111	0,062	0,014	0,105	CF_3	-0,150	0,023	0,011	0,057
COF	-0,146	0,076	0,063	0,131	NO_2	-0,138	0,028	0,033	0,078

* Расчеты методом INDO¹²².

рых случаях (CF_3 , NO_2) ориентация замещения водорода на фтор даже противоположна распределению заряда в катион-радикале. В то же время ориентация трифторацетоксилирования, как указывает Ниберг¹³⁴, хорошо коррелирует с распределением заряда в катион-радикалах метилбензоата, ацетофенона, бензонитрила, бензотрифторида и нитробензола. В этой работе¹³⁴ указано, что расчеты были проведены методом INDO, однако конкретные результаты не приведены.

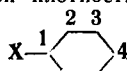
2. Плотность неспаренного электрона в катион-радикалах ароматических соединений с акцепторными заместителями распределена чрезвы-

чайню характерным образом (см. табл. 10). Орбитали атомов углерода ароматического кольца в таких катион-радикалах имеют очень малую спиновую плотность; при этом почти вся плотность неспаренного электрона сосредоточена на атомах заместителя. Кроме того, ничтожно мало различие в спиновой плотности для *o*-, *m*-, *p*-атомов углерода кольца: например, в катион-радикале ацетофенона это различие составляет всего 0,001, а в катион-радикале нитробензола 0,009. Естественно, что подобные различия не могут определять характера ориентации в реакциях замещения.

Таким образом, при анодном фторировании ароматических соединений с акцепторными заместителями закономерности ориентации замещения Н на F уже не укладываются однозначно в *ECE*-схему процесса (как это имеет место в случае донорных заместителей). Важно подчеркнуть, что анодное фторирование соединений типа C_6H_5-A проводилось при потенциалах выше 2,87 в, т. е. в условиях, когда возможно окисление аниона фтора и, следовательно, радикальное фторирование.

ТАБЛИЦА 10

Распределение спиновой плотности в катион-радикале *



X	Спиновая плотность на атоме				X	Спиновая плотность на атоме			
	1	2	3	4		1	2	3	4
COCH ₃	-0,067	0,008	-0,009	0,008	CF ₃	-0,145	-0,065	-0,082	0,010
COOCH ₃	-0,119	0,005	-0,012	0,004	CF ₃ **	0,141	0,072	0,076	0,002
COF	-0,078	0,005	-0,008	0,008	NO ₂	-0,025	-0,010	0,003	-0,001

* Расчеты методом INDO¹²⁹.** Расчеты методом CNDO/2⁹¹.

Однако концепция чисто гомолитического механизма для этих реакций явилась бы явным упрощением. Дело в том, что характер адсорбции и поведение органических соединений на Pt при столь высоких потенциалах совершенно не изучены. Между тем образование поверхностных окислов или высших фторидов резко изменяет адсорбционные и каталитические свойства поверхности анода. Высокая энергия адсорбции в этих областях может препятствовать поверхностной подвижности окисляющихся частиц, и в частности ароматических катион-радикалов. Поэтому, как отметил недавно Миркинд¹⁴¹, при исследовании механизма таких реакций необходимо в первую очередь учитывать влияние гетерогенных факторов на скорость и направление электродных процессов.

V. КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ ПУТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ В HF

Окисление ароматических соединений на Pt в апротонной среде вплоть до потенциалов 2,8 в протекает с переносом на анод одного электрона и с образованием катион-радикалов. В связи с этим логично предположить существование корреляции значений $E_{1/2}$ окисления с энергией высшей занятой орбитали и ионизационным потенциалом. Такая связь была обнаружена, и в ряде работ показана линейная корреляция значений $E_{1/2}$ окисления на Pt в CH_3CN с ионизационными потенциалами^{129, 137-140} и с энергиями высших занятых орбиталей, вычисленных методами самосогласованного поля¹⁴¹. Линейная зависимость ста-

новится понятной при детальном рассмотрении энергетических факторов ¹³⁹, определяющих значение $E_{1/2}$ для реакции $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e$:

$$E_{1/2} = \alpha IP + \Delta E_{\text{сольв}} - \beta EA - \frac{T \cdot \Delta S^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_0 D_R}{f_R D_0} + C,$$

где IP — ионизационный потенциал; α — коэффициент, отражающий эффект адсорбции на электроде в присутствии растворителя; $\Delta E_{\text{сольв}}$ — изменение энергии сольватации между Red и Ox ; β — коэффициент, отражающий влияние адсорбированного вещества и растворителя на перенос электрона; f — коэффициент активности; F — число Фарадея; D — коэффициент диффузии; EA — сродство металла (анода) к электрону; C — константа, зависящая от электрода сравнения.

Очевидно, что при использовании одного и того же металла (Pt), растворителя (CH_3CN) и фонового электролита многие составляющие в этом уравнении будут одинаковы. Кроме того, при окислении соединений, имеющих сходную структуру, можно ожидать, что различия в значениях ΔS^0 и коэффициентов активности будут невелики по сравнению с изменениями ионизационных потенциалов. Найденные линейные корреляции могут быть представлены следующими уравнениями:

$$E_{1/2} = 0,678IP - 3,72^{138};$$

$$E_{1/2} = 0,827IP - 4,87^{139};$$

$$E_{p/2} = 0,75IP - 4,55^{142} \quad (E_p \text{ — пиковый потенциал})$$

Корреляция значений ионизационных потенциалов и $E_{1/2}$ окисления (Pt , CH_3CN) наблюдалась не только для ароматических соединений, но также и для олефинов и алканов ¹⁴³.

Однако эта ясная картина меняется при переходе к системам других растворителей (см. табл. 11). Так, анодное окисление алканов в

ТАБЛИЦА 11

Потенциалы окисления органических соединений на Pt^*

Вещество	^{138,143} $E_{1/2}^0$ CH_3CN	¹⁴⁴ $E_{p/2}^0$ $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CF}_3\text{COOH}$	^{145,146} $E_{p/2}^0$ HSO_3F	¹⁴⁷ $E_{1/2}^0$ HF	Вещество	^{138,143} $E_{1/2}^0$ CH_3CN	¹⁴⁴ $E_{p/2}^0$ $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CF}_3\text{COOH}$	^{145,146} $E_{p/2}^0$ HSO_3F	¹⁴⁷ $E_{1/2}^0$ HF
Нафталин	1,77			0,65	Циклогексен	2,58			
Мезитилен	2,03			0,91	2-Бутен	2,79			
p-Ксилол	2,09			0,96	1-Пентен	3,27			
Толуол	2,21			1,17	1-Бутен	3,31			
Бензол	2,53			1,32	Пропилен	3,27			
Хлорбензол	2,60			1,34	Этилен	3,43			
Трифторбензол			1,07		Октан	> 3,9	3,33	2,17	
Пентафторбензол			1,13		Гептан	»	3,33	2,26	
Гексафторбензол			1,32		Гексан	»	3,37	2,39	
Перфторнафталин			0,55		Гептан	»	3,41	2,54	

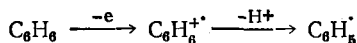
* Потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

CH_3CN происходит в области потенциалов выше 3,9 в ¹⁴³. При добавлении же сильной кислоты — CF_3COOH — потенциал окисления этих соединений резко снижается (примерно на 0,5 в), и методом циклической вольтамперометрии удастся зафиксировать соответствующие пики окисления ¹⁴⁴. При отсутствии CH_3CN в сильно кислой среде (HSO_3F)

наблюдается дальнейшее значительное снижение потенциалов окисления¹⁴⁵. Аналогичная картина характерна и для безводного HF¹⁴⁷; в этом случае значения $E_{1/2}$ снижаются более чем на 1,0 в. Важно подчеркнуть, что при окислении ароматических соединений на Pt как в HSO₃F, так и в HF наблюдаются обратимые процессы, сходные с процессами в CH₃CN. Так, при окислении перфторароматических соединений в HSO₃F образуются долгоживущие катион-радикалы¹⁴⁶; при окислении перилена в HF при +0,12 в образуется катион-радикал, а при +0,69 в наблюдается необратимый перенос второго электрона с образованием бикатиона¹⁴⁷. При окислении алканов фиксируется необратимый перенос на анод двух электронов. Таким образом, замена CH₃CN на HSO₃F или HF приводит только к резкому количественному снижению значений потенциалов окисления органических соединений на Pt; качественно характер самих процессов окисления при этом не изменяется, так как образуются те же продукты и сохраняется та же зависимость $E_{1/2}$ от ионизационного потенциала.

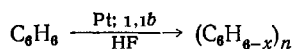
Совсем иначе выглядят изменения электрохимических процессов при переходе от органических растворителей к H₂O. Например, скорость окисления на Pt падает с увеличением длины цепи углеводорода и уменьшением его потенциала ионизации¹⁴⁸, т. е. наблюдается антибатная зависимость. Причина этого явления заключается в совершенно ином характере процесса — происходит глубокая деструктивная хемосорбция органической молекулы, сопровождающаяся процессами дегидрирования и крекинга^{137, 149, 150}.

Итак, в HF, HSO₃F и апротонных органических растворителях (CH₃CN) при анодном окислении ароматических соединений на Pt происходит перенос на анод одного электрона с образованием катион-радикала. В отсутствие нуклеофила⁸² фенильный катион-радикал быстро элиминирует протон с последующей рекомбинацией радикалов, приводящей к дифенилу или полифениленам:



Ниберг считает¹⁵¹⁻¹⁵⁴, что механизм образования дифенилов заключается в рекомбинации непосредственно катион-радикалов с последующим элиминированием двух протонов¹⁵¹. Позднее при исследовании перекрестной димеризации автор¹¹⁵ пришел к выводу, что образование димерных продуктов является результатом электрофильной атаки катион-радикала неокисленной ароматической молекулы, диффундирующей к электроду.

Как было обнаружено¹⁵⁸, анодное окисление бензола в HF на Pt очень похоже на эти процессы — образуется полифениленовая пленка, обладающая электропроводностью, и по рентгеноструктурным данным, сходная с мягким графитом. Напряжение в ячейке при этом не превышало 1,1 в.

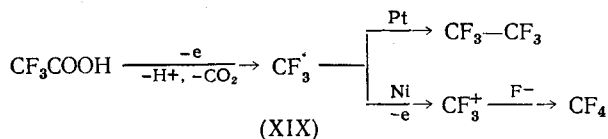


Такого же типа полимерные пленки были получены при низких напряжениях в случае нафталина и толуола¹⁵⁸. Эти результаты, по-видимому, можно объяснить тем, что гладкая Pt в HF являет собою пример «очищенного» электрода. Действительно, адсорбция аниона F⁻ вероятно самая низкая для анионов в области потенциалов до 1,5 в¹⁵⁵. Адсорбция F⁻ на Pt начинается лишь при потенциалах выше 1,5 в, что объясняется вхождением ионов фтора в окисную пленку¹⁵⁹. Таким образом,

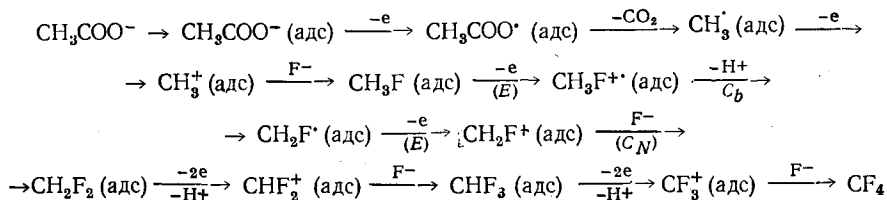
Pt в HF при потенциале 1,0 в не содержит адсорбированных частиц, и именно в этих условиях происходит такое «мягкое» окисление бензола и его гомологов. При сопоставлении этих данных с результатами окисления в CH_3CN ^{82, 137–139} можно предположить, что в ацетонитриле перенос заряда на Pt при окислении ароматических соединений в лимитирующей стадии происходит через слой адсорбированных молекул ацетонитрила. Это требует значительных энергетических затрат. Существенный выигрыш энергии $\Delta E_{\text{сольв}}$, приводящий к снижению $E_{\text{в}}$, получается также за счет сильной сольватации катион-радикалов в HF.

Такие же результаты были получены нами¹⁵⁸ и на Ni-аноде. При окислении C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ в HF при напряжении до 1,5 в образуются электропроводные графитоподобные покрытия электрода, имеющие тот же элементарный состав и структуру, как и в случае Pt-анода. Выход такого «графита» количественный. Ранее полимеризация при попытках электрохимического фторирования толуола отмечалась еще Саймонсом². Аналогично попытка электрохимического фторирования анизола на Ni в HF не удалась из-за быстрого падения электропроводности и выпадения черного полимера⁸⁰. Продукты полимеризации бензола в HF были получены также Кохановым⁸¹.

Итак, при низких потенциалах, если судить по продуктам реакции, характер анодных процессов в HF на Pt и на Ni совпадает. Однако по мере роста анодного потенциала между поведением Pt и Ni-анодов появляются значительные различия. Это обусловлено различным характером адсорбции органических соединений на этих электродах. Так например, электролиз раствора HF в трифторуксусной кислоте на Pt приводит в основном к продукту реакции Кольбе — гексафторэтану; при этом с выходом 2% образуется CF_4 ¹⁵⁷ (соотношение $\text{CF}_4 : \text{C}_2\text{F}_6 = 2 : 100$). В то же время на Ni-аноде в этой реакции CF_4 является главным продуктом ($\text{CF}_4 : \text{C}_2\text{F}_6 = 5 : 3$). По-видимому, причиной такого изменения состава продуктов является различие в энергии связи адсорбированного радикала (XIX) с поверхностью анода: на Pt эта связь слаба, радикал поверхностно подвижен и легко происходит его димеризация; на Ni (точнее на NiF_2) адсорбированный радикал прочно удерживается, димеризация его затруднена и поэтому происходит его окисление до катиона (XX) с последующим образованием CF_4 :



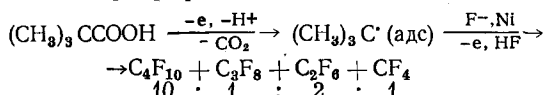
Еще более показательны различия в характере хемосорбции метильного радикала. Электролиз раствора KF в CH_3COOH на Pt приводит, как и следовало ожидать, к образованию этана. При электролизе на Ni в основном образуется CF_4 (44%) и CF_3H (7%), а выход продукта димеризации метильного радикала — этана — составляет всего лишь 2%. Схема образования фторированных продуктов, по нашему мнению, не включает стадию окисления аниона фтора и заключается в промежуточном генерировании на аноде органических катион-радикалов с последующим «ионным фторированием». Органический катион-радикал элиминирует протон с образованием радикала, который быстро окисляется до катиона и стабилизируется присоединением аниона фтора. Таким образом, анодное фторирование алканов на никеле (так же как и на платине) может быть представлено схемой EC_bEC_x -механизма:



Энергия адсорбции алканов на никеле (NiF_2) очень высока, и они прочно удерживаются на аноде. По мере фторирования связь алканов с поверхностью ослабляется, и полифторалканы уже могут десорбироваться с анода. Эта разница в энергии адсорбции между алканами и перфторалканами и является причиной преимущественного образования только сполна фторированных соединений.

Эта схема недавно была подтверждена¹⁵⁸ методом видеоизмененной импульсной полярографии. Показано, что в зависимости от продолжительности импульса анодного тока фторирование может быть прервано на любой стадии с преимущественным образованием либо CH_3F , либо CH_2F_2 , либо CHF_3 . Это объясняется возможностью десорбции не полностью фторированных соединений при отключении анодной поляризации электрода.

Оказалось также, что аналогично уксусной ведет себя и пивалиновая кислота. При окислении на Ni в присутствии аниона фтора главным продуктом реакции в этом случае является перфторбутан. Деструкция связей C—C при таком фторировании оказалась весьма незначительной.



Итак, на примерах фторирования уксусной и пивалиновой кислот хорошо видна близкая аналогия этих реакций с электрохимическим фторированием по Саймонсу. Показательно, что эта аналогия распространяется даже на такие «детали» процесса, как влияние чистоты Ni-анода и материала катода на выход перфторированных продуктов^{157, 158}.

Важно отметить, что образование фторированных продуктов при электролизе $\text{KF} - \text{CH}_3\text{COOH}$ на Ni наблюдается при потенциале 2,6 в, что соответствует единственному перегибу на поляризационной кривой. Этот перегиб безусловно связан с окислением ацетат-иона¹⁵⁷. Недавно¹⁵⁹ методом гальваностатического импульса было показано, что на никеле окисление уксусной кислоты в безводном HF происходит раньше, чем начинается окисление аниона фтора. В другой работе¹⁶⁰ показано, что этиленхлоргидрин окисляется на Ni на вращающемся дисковом электроде в HF также раньше, чем происходит окисление F^- .

Таким образом, суммируя изложенное, можно представить следующую общую схему анодного фторирования органических соединений.

Первым актом электрохимического процесса является адсорбция органической молекулы на электроде и ее окисление до соответствующего катион-радикала. Дальнейшая судьба этого катион-радикала определяется как структурой исходного органического соединения, так и характером его адсорбции на электроде. При окислении на платине катион-радикалы ароматических соединений и олефинов непосредственно реагируют с анионом фтора, находящимся в электролите; катион-радикалы насыщенных соединений, как правило, элиминируют протон.

Образующиеся в обоих случаях органические радикалы быстро окисляются на аноде до соответствующих катионов, стабилизация которых достигается элиминированием протона или присоединением аниона фтора. При окислении на никеле органические соединения и их катион-радикалы прочно адсорбируются на поверхности электрода. Десорбировать с поверхности Ni-анода могут лишь полифторированные органические молекулы, и это, по-видимому, является причиной преимущественного образования перфторированных продуктов.

При анодном фторировании органических соединений окисления аниона фтора до радикала (с последующей гомолитической реакцией), как правило, не происходит: образование связи C—F является результатом ионного фторирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Simons, Fluorine Chemistry, Acad. Press, N. Y., 1950.
2. J. H. Simons, J. Electrochem. Soc., 95, 47 (1949).
3. И. Л. Кнунянц, Г. А. Сокольский, в кн. Реакции и методы исследования органических соединений, ред. В. М. Родионов, т. 6, ГНТИ, М., 1957, стр. 343.
4. J. Burdon, J. Tatlow, Adv. Fluorine Chem., 1, 129 (1960).
5. S. Nagase, Fluorine Chem. Rev., 1, 77 (1967).
6. N. Watanabe, Denki Kagaku, 36, 172 (1968).
7. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», Л., 1968, стр. 433.
8. R. D. Dresdner, J. A. Young, J. Am. Chem. Soc., 81, 574 (1959).
9. B. Chang, H. Yanase, K. Nakanishi, N. Watanabe, Electrochim. acta, 16, 1179 (1971).
10. H. H. Rogers, S. Evans, J. H. Johnson, J. Electrochem. Soc., 116, 601 (1969).
11. H. H. Rogers, R. Keller, J. H. Johnson, Там же, 116, 604 (1969).
12. N. Hackerman, E. S. Snively, L. D. Fill, Corrosion Sci., 7, 39 (1967).
13. С. А. Мазалов, С. И. Герасимов, С. В. Соколов, Ж. общей химии, 35, 485 (1965).
14. С. И. Герасимов, С. А. Мазалов, В. С. Плашкин, С. В. Соколов, Там же, 36, 532 (1966).
15. T. C. Simmons, F. W. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 79, 3429 (1957).
16. T. Gramstad, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1956, 173.
17. R. N. Haszeldine, F. Nyman, Там же, 1956, 2684.
18. J. A. Donohue, A. Zletz, J. Electrochem. Soc., 115, 1039 (1968).
19. J. A. Donohue, A. Zletz, R. J. Flannery, Там же, 115, 1042 (1968).
20. J. Burdon, I. W. Parsons, J. C. Tatlow, Tetrahedron, 28, 43 (1972).
21. В. Я. Казаков, Л. А. Савельев, Е. А. Шишкин, Я. Н. Войтович, Н. Л. Гудимов, Ж. прикл. химии, 41, 2220 (1968).
22. L. Stein, J. M. Nail, G. R. Alms, Inorg. Chem., 8, 2472 (1969).
23. T. L. Court, M. F. A. Dove, Chem. Commun., 1971, 726.
24. Я. Н. Войтович, В. Я. Казаков, Ж. прикл. химии, 44, 2452 (1971).
25. H. Schmidt, H. D. Schmidt, J. Prakt. Chem., 2, 105 (1955).
26. Г. А. Сокольский, М. А. Дмитриев, Ж. общей химии, 31, 1110 (1961).
27. И. Н. Рожков, А. В. Бухтиаров, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 945.
28. V. Beyl, H. Neiderprum, P. Voss, Ann. Chem., 731, 58 (1970).
29. А. В. Бухтиаров, И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 219.
30. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 29 (1963).
31. J. A. Young, T. S. Simmons, F. W. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 78, 5637 (1956).
32. J. A. Young, R. D. Dresdner, Там же, 80, 1889 (1958).
33. F. W. Hoffmann, T. C. Simmons, Там же, 79, 3424 (1957).
34. В. С. Плашкин, Л. Н. Пушкина, В. Ф. Коллегов, С. В. Соколов, ЖВХО им. Менделеева, 12, 237 (1967).
35. W. Latimer, J. Am. Chem. Soc., 48, 2868 (1926).
36. K. Fredenhagen, O. Kreft, Z. Electrochem., 35, 670 (1929).
37. N. Hackerman, E. S. Snively, L. D. Fiel, Electrochim. acta, 12, 535 (1967).
38. Г. Н. Каурова, Я. М. Грубина, Ц. А. Аджемян, Электрохимия, 3, 1222 (1967).
39. N. Watanabe, T. Chang, K. Nakanishi, Denki Kagaku, 36, 600 (1968).
40. R. N. Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel — Dekker, N. Y., 1969.
41. И. Л. Кнунянц, И. Н. Рожков, А. В. Бухтиаров, М. М. Гольдин, Р. В. Кудрявцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1207.
42. И. Н. Рожков, А. В. Бухтиаров, Н. Д. Кулешова, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 193, 1322 (1970).

43. И. Л. Кнунянц, И. Н. Рожков, А. В. Бухтиаров, Н. Д. Кулешова, М. М. Гольдин, в кн. Новости электрохимии орган. соединений, «Химия», Казань, 1970, стр. 56.
44. M. E. Peover, B. S. White, J. Electroanal. Chem., 13, 93 (1967).
45. J. Phelps, K. S. Santhanam, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 89, 1752 (1967).
46. L. S. Marcoux, J. M. Fritsch, R. N. Adams., Там же, 89, 5767 (1967).
47. И. Н. Рожков, Тезисы II Всесоюз. конф. по химии фтора, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 17.
48. И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, VII International symposium on fluorine chemistry, California, 1973, Paper O-32.
49. И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1098.
50. Z. Galus, H. Y. Lee, R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., 5, 17 (1963).
51. D. Pletcher, Chem. Soc. Rev., 4, 471 (1975).
52. R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 36, 706 (1964).
53. R. S. Nicholson, I. Shain, Там же, 37, 178 (1965).
54. G. Manning, V. D. Parker, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., 91, 4584 (1969).
55. R. Dietz, B. E. Larcombe, J. Chem. Soc., B, 1970, 1369.
56. V. D. Parker, L. Ebersson, Acta Chem. Scand., 24, 3542 (1970).
57. V. D. Parker, Там же, 24, 3171 (1970).
58. И. Н. Рожков, Н. П. Гамбарян, Е. Г. Гальперн, Tetrahedron Lett., в печати.
59. C. J. Lundman, E. M. McCarron, R. F. O'Malley, J. Electr. Soc., 119, 874 (1972).
60. V. D. Parker, L. Ebersson, Tetrahedron Lett., 1969, 2839.
61. V. D. Parker, L. Ebersson, Там же, 1969, 2843.
62. V. D. Parker, Chem. Commun., 1969, 848.
63. R. Dietz, M. E. Peover, Trans. Faraday Soc., 62, 3535 (1966).
64. V. D. Parker, L. Ebersson, Chem. Commun., 1969, 340.
65. V. D. Parker, L. Ebersson, Там же, 1969, 451.
66. И. Н. Рожков, И. Я. Алиев, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
67. H. Schmidt, H. D. Schmidt, Chem. Techn., 5, 454 (1953).
68. H. Schmidt, H. Meinert, Angew. Chem., 72, 109 (1960).
69. L. Ebersson, B. Olofsson, Acta Chem. Scand., 23, 2355 (1969).
70. L. S. Marcoux, A. Lomax, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 92, 243 (1970).
71. L. Byrd, L. Miller, Tetrahedron Lett., 1972, 2419.
72. V. R. Koch, L. L. Miller, D. B. Clark, M. Fleischmann, T. Yoslin, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 43, 318 (1973).
73. И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1227.
74. N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, Chem. Rev., 68, 449 (1968).
75. И. Я. Алиев, И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2390.
76. A. Nilsson, A. Ronlan, V. D. Parker, J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, 2337.
77. A. Ronlan, V. D. Parker, J. Chem. Soc., C, 1971, 3214.
78. A. B. Suttie, Tetrahedron Lett., 1969, 953.
79. И. Н. Рожков, А. В. Бухтиаров, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1130.
80. Г. П. Татауров, С. В. Соколов, Ж. общей химии, 36, 537 (1965).
81. Г. Н. Коханов, С. А. Пенькова, Электрохимия, 3, 977 (1967).
82. T. Osa, A. Yildiz, T. Kuwana, J. Am. Chem. Soc., 91, 3994 (1969).
83. J. A. Pople, D. P. Beveridge, P. A. Dabosh, J. Chem. Phys., 47, 2026 (1966).
84. G. A. Shchembelov, Yu. A. Ustynyuk, J. Am. Chem. Phys., Soc., 96, 4189 (1974).
85. И. Н. Рожков, И. Я. Алиев, Tetrahedron, 31, 977 (1975).
86. S. Andreades, E. W. Zahnow, J. Am. Chem. Soc., 91, 4181 (1969).
87. L. Ebersson, K. Nyberg, Там же, 88, 1686 (1966).
88. S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, Там же, 86, 4139 (1964).
89. L. Ebersson, Там же, 89, 4669 (1967).
90. D. H. Geske, J. Electroanal. Chem., 1, 502 (1960).
91. J. Burdon, I. W. Parsons, Tetrahedron, 31, 2401 (1975).
92. И. Я. Алиев, И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, Tetrahedron Lett., в печати.
93. L. Ebersson, Chem. Commun., 1975, 826.
94. C. V. Ristagno, H. J. Shine, J. Org. Chem., 36, 1811 (1971).
95. C. V. Ristagno, H. J. Shine, Там же, 36, 4050 (1971).
96. H. J. Shine, J. Silber, R. Bussey, T. Okuyama, Там же, 37, 2691 (1972).
97. M. J. S. Dewar, Angew. Chem., 83, 859 (1971).
98. J. P. Millington, J. Chem. Soc., B, 1969, 982.
99. R. E. Sioda, J. Phys. Chem., 72, 2322 (1968).
100. A. Ledwith, R. J. Russell, Chem. Commun., 1974, 291.
101. A. Ledwith, R. J. Russell, J. Chem. Soc., Perkin II, 1975, 1503.
102. M. J. Shaw, H. H. Hyman, R. Filler, J. Am. Chem. Soc., 91, 1563 (1969).
103. M. J. Shaw, H. H. Hyman, R. F. Filler, J. Org. Chem., 36, 2917 (1971).
104. S. Feldberg, J. Phys. Chem., 73, 1238 (1969).
105. J. M. Fritsch, H. Weingarten, J. D. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 92, 4038 (1970).

106. L. Marcoux, Там же, 93, 537 (1971).
107. U. Svanholm, V. D. Parker, Acta Chem. Scand., 27, 1454 (1973).
108. O. Hammerich, V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., 96, 4289 (1974).
109. M. E. Peover, in Reactions of Molecules at Electrodes, Wiley-Intersci., London, 1971, p. 259.
110. K. Sasaki, W. J. Newby, J. Electroanal. Chem., 20, 137 (1969).
111. Л. А. Миркин, Успехи химии, 44, 2088 (1975).
112. K. Yoshida, T. Fueno, J. Org. Chem., 36, 1523 (1971).
113. L. Eberson, R. G. Wilkinson, Acta Chem. Scand., 26, 1671 (1972).
114. L. Eberson, K. Nyberg, Там же, B29, 168 (1975).
115. K. Nyberg, Там же, 25, 534 (1971).
116. А. В. Бухтиаров, Канд. диссерт., ИХЭОС АН СССР, М., 1971.
117. D. R. Harvey, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., 1964, 4860.
118. L. Eberson, S. Nilsson, Faraday Society Meeting, Newcastle, 1968, Abstracts, № 45.
119. P. Kovacic, C. G. Reid, M. E. Kurz, J. Org. Chem., 34, 3302 (1969).
120. Н. Б. Казьмина, Л. С. Герман, И. Д. Рубин, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 194, 1329 (1970).
121. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 333.
122. И. Н. Рожков, И. Я. Алиев, И. Л. Кнунянц, Tetrahedron, в печати.
123. И. Л. Кнунянц, И. Н. Рожков, И. Я. Алиев, XI Менделеевский съезд, т. 3, «Наука», М., 1975, стр. 202.
124. A. Laurent, E. Laurent, P. Locher, Electrochim. acta, 20, 857 (1975).
125. S. P. Anand, L. A. Quarterman, H. H. Nyman, K. G. Migliorese, R. Filler, J. Org. Chem., 40, 807 (1975).
126. K. Nyberg, L. Wistrand, Acta Chem. Scand., B29, 628 (1975).
127. И. Н. Рожков, А. В. Бухтиаров, Е. Г. Гальперн, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 199, 369 (1971).
128. J. K. Kochi, R. T. Tang, T. Bernath, J. Am. Chem. Soc., 95, 7114 (1973).
129. A. Zweig, W. G. Hodgson, W. H. Jura, Там же, 86, 4124 (1964).
130. T. Komatsu, A. Lund, P. O. Kinell, J. Phys. Chem., 76, 1721 (1972).
131. В. А. Коптюг, Изомеризация аромат. соед., Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1963.
132. И. А. Алиев, И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1430.
133. N. L. Weinberg, C. N. Wu, Tetrahedron Lett., 1975, 3367.
134. Z. Blum, L. Cedheim, K. Nyberg, Acta Chem. Scand., B29, 715 (1975).
135. Y. So, J. Y. Becker, L. L. Miller, Chem. Commun., 1975, 262.
136. И. Л. Кнунянц, И. Н. Рожков, А. В. Бухтиаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1369.
137. J. W. Loveland, G. R. Dimeler, Anal. Chem., 33, 1196 (1961).
138. E. S. Pysh, N. C. Yang, J. Am. Chem. Soc., 85, 2124 (1963).
139. W. C. Neikam, G. R. Dimeler, M. M. Desmond, J. Electr. Soc., 111, 1190 (1964).
140. V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., 96, 5656 (1974).
141. G. J. Gleicher, M. K. Gleicher, J. Phys. Chem., 71, 3693 (1967).
142. R. Breslow, R. W. Johnson, Tetrahedron Lett., 1975, 3443.
143. M. Fleischmann, D. Pletcher, Там же, 1968, 6255.
144. D. B. Clark, M. Fleischmann, D. Pletcher, J. Chem. Soc., Perkin II, 1973, 1578.
145. J. Bertram, M. Fleischmann, D. Pletcher, Tetrahedron Lett., 1971, 349.
146. J. P. Coleman, M. Fleischmann, D. Pletcher, Electrochim. acta, 18, 331 (1973).
147. J. P. Masson, J. Devynck, B. Tremillon, J. Electroanal. Chem., 54, 232 (1974).
148. J. O'M. Bockris, H. Wroblowa, E. Gileadi, B. J. Piersma, Trans. Faraday Soc., 61, 2531 (1965).
149. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.
150. О. А. Петрий, Успехи химии, 44, 2048 (1975).
151. K. Nyberg, Acta Chem. Scand., 24, 1609 (1970).
152. K. Nyberg, Там же, 25, 2499 (1971).
153. K. Nyberg, Там же, 25, 2983 (1971).
154. K. Nyberg, Там же, 25, 3770 (1971).
155. Н. А. Эпштейн, Б. И. Подловченко, О. А. Петрий, В. А. Сафонов, Электрохимия, 10, 561 (1974).
156. В. Е. Казаринов, Там же, 2, 1389 (1969).
157. А. В. Бухтиаров, И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 781.
158. И. Н. Рожков, В. А. Шрейдер, И. Л. Кнунянц, Там же, в печати.
159. И. Л. Серушкин, Г. А. Теодорадзе, Г. И. Каурова, Г. П. Ильинская, Т. Л. Размеров, Электрохимия, 11, 705 (1975).
160. Н. М. Аракелян, Э. А. Айказян, Арм. хим. журнал, 26, 419 (1973).