

УДК 547.539.151+547.582.3+547.652.9+547.626

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**Л. С. Кобрин**

Обзор посвящен реакциям полифторароматических соединений, преимущественно с алкильными и арильными радикалами. Рассмотрены некоторые особенности поведения соединений этого класса в радикальных реакциях. Обсуждены механизмы реакций в тех случаях, когда они существенно отличаются от механизмов соответствующих реакций нефторированных реагентов.

Библиография — 101 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	660
II. Реакции с алкильными радикалами	669
III. Реакции с арильными радикалами	667
IV. Прочие реакции	679

I. ВВЕДЕНИЕ

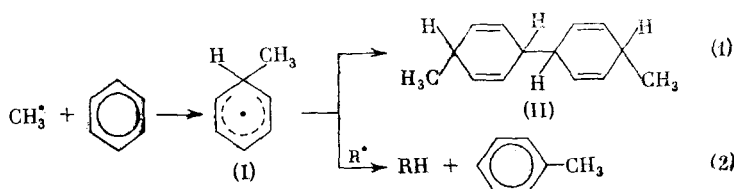
Полифторароматические соединения стали объектом пристального внимания ученых в последние 10—15 лет, после того, как были найдены удобные и доступные методы их получения. Накопленный к настоящему времени материал по химии полифторароматических соединений позволяет сделать вывод о том, что реакции этих соединений с каждым из основных типов реагентов — нуклеофильными^{1,2}, электрофильными³, карбенами⁴⁻⁹ открывают общие пути синтеза полифторированных соединений принципиально новых структурных типов. В этом плане радикальные реакции полифторароматических соединений, исследование которых интенсивно развивается в последние годы, дают яркий пример влияния атомов фтора на характер образующихся продуктов и на реакционную способность ароматических соединений.

Основное внимание в предлагаемом обзоре уделено реакциям полифторароматических соединений с алкильными и арильными радикалами. Кроме того, обсуждены реакции с некоторыми другими радикалами, а также фотохимические и термические реакции, идущие по свободно-радикальному механизму.

II. РЕАКЦИИ С АЛКИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

В отличие от реакций гомолитического арилирования нефторированных ароматических соединений, широко освещенных в ряде обзоров и монографий^{10,11}, реакции радикального алкилирования обобщены не были. С тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность сопоставить данные по действию алкильных радикалов на полифторароматические соединения и на их нефторированные аналоги, целесообразно коротко рассмотреть результаты изучения взаимодействия нефторированных соединений с алкильными радикалами. Наиболее подробно изучены ре-

акции ароматических соединений с метильным и трифторметильным радикалами как в жидкой, так и в газовой фазах. Принятая схема, рассмотренная на примере взаимодействия метильного радикала с ароматическими соединениями, включает на первой стадии присоединение радикала с образованием σ -комплекса типа I:



Предполагается, что прямой отрыв водорода от ароматического кольца с образованием фенильного радикала не имеет места, так как в продуктах реакции не обнаружены бифенилы¹². Рассчитано также, что отрыв водорода от σ -комплекса (I) (уравнение 2) энергетически выгоднее прямого отрыва водорода от ароматического кольца (64 и 100 ккал соответственно)¹³.

ТАБЛИЦА 1

Относительные скорости метилирования и фенилирования соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$

Относительная скорость	X							
	H	F	Cl	Br	CH_3	$t = \text{C}_4\text{H}_9$	C_6H_5	OC_6H_5
Метилирование ¹⁴	1	1,51 (2,2)*	2,11 (4,2)	3,87 (3,6)	1,46	0,68	7,47	4,89
Фенилирование ¹⁶	1	1,03	1,06	1,29	1,23	0,64	2,94	—

* В скобках — данные работы¹⁷.

Сопоставление относительных скоростей метилирования и арилирования бензола и его производных (табл. 1) показывает, что CH_3^\bullet проявляет большую селективность, чем $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, что может быть отнесено за счет низкой реакционной способности образующегося промежуточного σ -комплекса (I). Последнее обстоятельство вносит существенную разницу в дальнейшую судьбу σ -комплексов, образованных при присоединении алкильных или арильных радикалов к ароматическим соединениям. σ -Комплексы присоединения алкильных радикалов накапливаются в среде и исчезают, реагируя в паре, путем димеризации (уравнение (1)) или реагируют с радикалами среды, давая метилзамещенные бензола (уравнение (2))^{14, 15}, тогда как σ -комплексы присоединения арильных радикалов преимущественно претерпевают диспропорционирование с образованием соответствующих биариллов¹⁰.

Продукты метилирования в реакциях ароматических соединений с источниками метильных радикалов удается идентифицировать, тогда как образование димеров типа (II) в большинстве работ лишь предполагается на основании общих соображений^{12, 14, 18}. Только в одной работе¹² сообщается об идентификации в смеси продуктов реакции бензола с CH_3^\bullet путем ГЖХ 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-диметилбифенилов, которые могут образоваться при дегидрировании соответствующих димеров. Другие алкильные радикалы, такие как $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$ и *н*- $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$, проявляют по отношению к ароматическим соединениям реакционную способность, аналогичную метильному радикалу, о чем можно судить по одинаковому соотношению изомерных алкилпроизводных в реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ с CH_3^\bullet и $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ ¹⁹, и по данным об относительных скоростях присоединения к

ароматическим соединениям этильного²⁰, изопропильного²¹ и *n*-бутильного²² радикалов.

Изучение реакций трифторметильного радикала с ароматическими соединениями показало, что, как и в случае взаимодействия с метильным радикалом, различия между реакцией в газовой и жидкой фазе не существенны²³, и что основным процессом является присоединение по кольцу^{24, 25}. При этом оказывается, что $\text{CF}_3\cdot$ более реакционноспособен, чем $\text{CH}_3\cdot$, что, по всей вероятности, связано с его высокой электрофильностью (например, относительные скорости присоединения $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{CF}_3\cdot$ к бензолу, по сравнению с их присоединением к *изо*-октану, равны 0,4 и 7,1 соответственно)²⁶. Значения относительных скоростей присоединения $\text{CF}_3\cdot$ к замещенным бензолам (табл. 2) также свидетельствуют об электрофильном характере трифторметильного радикала.

ТАБЛИЦА 2

Относительные скорости $k_{\text{отн}}$ присоединения трифторметильного радикала к замещенным бензолам $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ²⁷

X	H	CH ₃	OCH ₃	I	Br	Cl	F	CF ₃	CCl ₃	NO ₂	CN
$k_{\text{отн}}$	1	1,43 (1,65)*	1,93 (2,80)	— (1,65)	0,89 (0,77)	— (0,65)	0,35 (0,48)	0,26 (0,30)	0,36** —	— (0,45)	— (0,4)

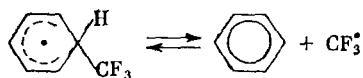
* В скобках приведены данные²⁸.

** Данные работы²⁹.

Как видно из данных табл. 2, ароматическое кольцо активируется в реакции присоединения трифторметильного радикала донорами электронов и дезактивируется акцепторами. Для соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaI}$ присоединение затрудняется в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Дезактивирующий эффект электроноакцепторных заместителей, таких, как CF_3 и CCl_3 , оказался слабее ожидаемого. Влияние других заместителей качественно подобно наблюдаемому в реакциях замещенных бензолов с электрофильными агентами, и отличается от влияния этих заместителей в реакциях с метильным и фенильным радикалами. Однако при этом в реакциях ароматических соединений с трифторметильным радикалом сохраняется отмеченная для всех гомолитических реакций намного меньшая, по сравнению с гетеролитическими реакциями, зависимость скорости реакции присоединения от характера заместителя в $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ^{11, 15, 30}.

Принципиальных различий в поведении других фторсодержащих алкильных радикалов в реакциях с ароматическими соединениями не наблюдается³¹.

Интересное наблюдение было сделано при изучении взаимодействия $\text{CF}_3\cdot$ и $\text{C}_2\text{F}_5\cdot$ с ароматическими соединениями при разных температурах. Если при 65° присоединение трифторметильного радикала к бензолу и в газовой, и в жидкой фазе необратимо, то при 140—150°^{32, 33}, а для перфторэтильного радикала при 110°³¹, оно становится обратимым.



Переходя к рассмотрению реакций полифторароматических соединений с алкильными радикалами, отметим прежде всего значительное понижение скорости присоединения трифторметильного радикала к соединениям ряда $\text{C}_6\text{H}_n\text{F}_{6-n}$ ($n=0-6$) по мере увеличения числа атомов фтора (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Аррениусовские параметры * реакций присоединения трифторметильного радикала к ароматическим соединениям²⁷

Соединение	$10^{11} \cdot k_1/k_2^{1/2}$ **	$E_1 - \frac{1}{2} E_2$	$10^8 \cdot A_1/A_2^{1/2}$
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	44,9	4,4	29,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	16,9	4,9	25,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	3,05	5,8	18,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	10,5	6,7	210
C_6H_6	11,8	5,4	39,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	4,14	4,0	1,6
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	2,90	4,7	3,1
$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	2,12	4,9	3,06
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	3,10	4,1	1,4
$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_3$	1,40	5,0	2,2
$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_3$	0,782	4,5	0,62
$1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	1,03	5,8	5,5
$1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	0,985	4,1	0,42
C_6HF_5	0,679	5,1	1,26
C_6F_6	0,484	5,8	2,8
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$	0,525	4,6	0,53
$p\text{-C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2$	0,143	4,2	0,069
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_3$	0,991	3,7	0,24
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$	0,767	5,2	2,0

* В основе кинетического метода лежит определение уменьшения выхода продукта рекомбинации радикалов по отношению к внутреннему стандарту (СО в случае генерирования трифторметильного радикала из гексафторацетона) при добавлении к реакционной смеси ароматического субстрата, способного присоединять радикал.

** k_1 — константа скорости присоединения $\text{CF}_3\cdot$ к ароматическому соединению; k_2 — константа скорости димеризации трифторметильных радикалов.

При теоретическом рассмотрении присоединения радикалов к ароматическим соединениям принято считать, что изменения в константах скоростей вызваны в основном изменением энергий активации реакций. Объяснение дезактивации ароматического кольца атомами фтора в терминах эффектов электронного отталкивания или дипольного влияния среды также предсказывает изменения в энергиях активации. Однако данные табл. 3 показывают, что энергии активации практически очень близки для всех замещенных бензолов, тогда как энтропия активации (A -фактор) существенно зависит от числа и характера заместителей.

Очевидно, что замещение атомов водорода на фтор в реакционном центре ароматического соединения может воздействовать как на энергию, так и на энтропию активации радикального присоединения. Шварц³⁴ приводит данные о том, что для гексафторбензола и бензола энтропии активации очень мало отличаются, тогда как по данным Вайтла²⁷, для полифторароматических соединений A -фактор примерно в 10 раз ниже, чем для производных бензола, не содержащих атомов фтора. Обратимость присоединения трифторметильного радикала к ароматическим соединениям при высоких температурах (150° для бензола и 180° для гексафторбензола)³⁴ вносит некоторую ненадежность и в те, и в другие результаты. Тем не менее, такие факты, как близость отношения констант скорости присоединения $\text{CF}_3\cdot$ к C_6H_6 и C_6F_6 , полученных Шварцем и Вайтлом в интервале температуры $24 - 80^\circ$ ($k_{\text{C}_6\text{H}_6}/k_{\text{C}_6\text{F}_6} = 20$), а также наблюдаемое уменьшение A -фактора для присоединения трифторметильного радикала к ряду других полифторзамещенных бензолов (табл. 3), позволяют считать, что наблюдаемое Вайтлом изменение

энтропии активации больше, чем возможные экспериментальные ошибки, и потому более достоверно, чем данные Шварца. Понижение энтропии активации присоединения трифторметильного радикала, имеющее место при наличии заместителей в реакционном центре, может быть результатом частичного ограничения вращения трифторметильной группы вокруг оси $C-CF_3$ в переходном состоянии.

Для соединений типа C_6F_5X , с $X=H$ в качестве стандартного заместителя, наблюдаются те же самые эффекты заместителей в реакциях присоединения трифторметильного радикала (табл. 4), что и для производных бензола C_6H_5X (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 4

Относительные скорости $k_{отн}$ присоединения трифторметильного радикала к соединениям типа C_6F_5X ²⁷

X	H	F	Br	Cl	CF ₃	CH ₃
$k_{отн}$	1	0,71	1,13	1,12*	0,77	1,46

* Скорость рассчитана по соотношениям $k_{C_6H_5Cl}/k_{C_6H_6} = 0,065^{29}$ и $k_{C_6F_5H}/k_{C_6H_6} = 0,058^{27}$.

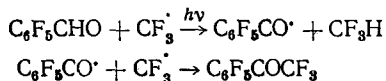
Интересны наблюдения пути и легкости отрыва водорода от ароматических фторсодержащих соединений трифторметильным радикалом²⁷. По мере накопления атомов фтора в молекуле $C_6H_nF_{6-n}$, отщепление водорода становится все более трудным, но в тоже время затрудняется и присоединение $CF_3\cdot$, что согласуется с высказанным ранее предположением о том, что отщепление водорода в реакциях ароматических соединений с алкильными радикалами скорее всего происходит из σ -комплекса присоединения этих радикалов, а не непосредственно из кольца. При наличии в бензольном кольце такого заместителя, как CH_3 -группа, водород из нее отрывается намного труднее в $C_6F_5CH_3$, чем в $C_6H_5CH_3$, что может быть обусловлено большей прочностью связи $C-H$ в пентафтортолуоле.

Для таких производных бензола, как C_6H_5Br и C_6F_5Br , в реакциях с трифторметильным радикалом наблюдается отрыв атома брома, о чем судят по образованию CF_3Br . При этом оказывается, что из пентафторбромбензола бром отщепляется примерно в 6 раз легче, чем из бромбензола, однако рассчитать константы скоростей этих реакций не удастся, так как существует два альтернативных механизма отрыва брома: 1) непосредственно из ароматического кольца и 2) из промежуточного σ -комплекса, в котором $CF_3\cdot$ присоединен к атому углерода, связанному с бромом. Наблюдения, сделанные авторами работы²⁷, позволяют склониться в сторону второго механизма. Во-первых, и для C_6F_5Br , и для C_6H_5Br скорость образования CF_3Br заметно не изменяется с изменением температуры; во-вторых, энергия активации для обеих реакций оказалась менее 2 ккал/моль, тогда как для отрыва водорода она равна ~ 5 ккал/моль. Вопреки низкой энергии активации, отщепление брома из C_6H_5Br идет много медленнее, чем водорода, что, по-видимому, определяется стерическими факторами, которые при отрыве брома, находящегося в σ -комплексе в геминальном положении с CF_3 -группой, могут играть более важную роль, чем при отщеплении водорода из аналогичного σ -комплекса.

В отличие от реакций C_6H_5Br и C_6F_5Br , при взаимодействии трифторметильного радикала с C_6H_5Cl и C_6F_5Cl не наблюдается заметного от-

щепления атома хлора даже при 110—120°²⁹. Рассчитанная энергия активации отщепления атома хлора равна ~13 ккал/моль. В то же время иод от C₆H₅I и C₆F₅I отрывается трифторметильным радикалом чрезвычайно быстро, причем от пентафторидбензола он отрывается примерно в 4 раза быстрее, чем от иодбензола.

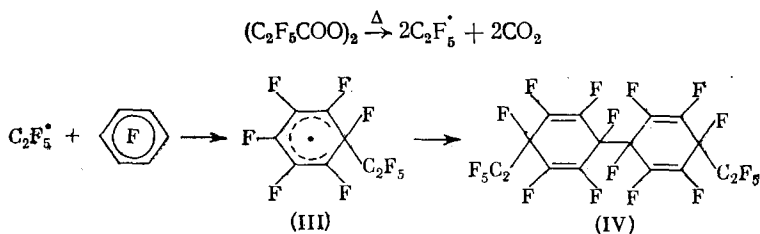
При взаимодействии $\text{CF}_3\cdot$ с пентафторбензальдегидом³⁵ наблюдается отрыв атома водорода с образованием трифторметана и пентафторбензильного радикала, который, рекомбинируя с $\text{CF}_3\cdot$, дает октафторацетофенон:



Энергия активации отрыва атома водорода от пентафторбензальдегида выше, чем для бензальдегида (8,6 и 4,6 ккал/моль соответственно), но выход октафторацетофенона при этом оказывается существенно выше выхода ацетофенона в соответствующей реакции бензальдегида. Последнее обстоятельство, по мнению авторов³⁵, может быть результатом низкой стабильности нефторированного бензоильного радикала (энергия диссоциации связи C_6H_5-CO только 28 ккал/моль), который легко диссоциирует с образованием $C_6H_5\cdot$ и CO . С другой стороны, возможно, что причиной высокого выхода октафторацетофенона является высокая реакционная способность пентафторбензоильного радикала (ср. реакцию C_6F_5I с $Ni(CO)_4$, стр. 681), который до диссоциации с образованием $C_6F_5\cdot$ и CO вступает в реакцию с трифторметильным радикалом.

Представляет интерес сравнить результаты изучения взаимодействия бензола и гексафторбензола с дифторхлорметильным радикалом, генерируемым из 1,3-дихлортетрафторацетона при фотолизе³⁶. Обнаруженные авторами существенные различия в зависимости скорости образования продуктов присоединения $\text{C}_6\text{H}_6\text{CF}_2\text{Cl}^\cdot$ к C_6H_6 и C_6F_6 от температуры были интерпретированы в терминах различной стабильности соответствующих σ -комплексов (100° для $\text{C}_6\text{H}_6\text{CF}_2\text{Cl}^\cdot$ и 250° для $\text{C}_6\text{F}_6\text{CF}_2\text{Cl}^\cdot$).

То обстоятельство, что ни в одной из реакций полифторароматических соединений со фторсодержащими алкильными радикалами не наблюдалось отщепления атомов фтора, может служить указанием на то, что основным путем превращения σ -комплексов присоединения этих радикалов к полифторароматическим соединениям является их димеризация. Ранее мы уже отмечали, что в подавляющем большинстве изученных реакций как с фторированными, так и со фторированными реагентами выделить димерные продукты не удавалось и выводы относительно механизма превращения σ -комплексов присоединения алкильных радикалов к фторированным и нефторированным ароматическим соединениям основывались на кинетических данных. Недавно³⁷ при изучении взаимодействия гексафторбензола с перфторэтильным радикалом, генерированным из перекиси перфторпропионила, были выделены в качестве основных продуктов реакции изомерные соединения (IV) — димеры σ -комплекса присоединения $C_2F_5\cdot$ к C_6F_6 (III):



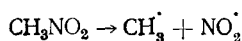
Заслуживает внимания различие в поведении бензола и гексафторбензола при взаимодействии с нитрометаном при 550°³⁸. Основным продуктом реакции с бензолом является бифенил, а из остальных 80% составляют азотсодержащие соединения (анилин, N-метиланилин)³⁹, тогда как в реакции с C₆F₆ образуются главным образом пентафтортолуол и пентафторфенол, соотношение которых меняется в зависимости от мольного соотношения реагентов (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

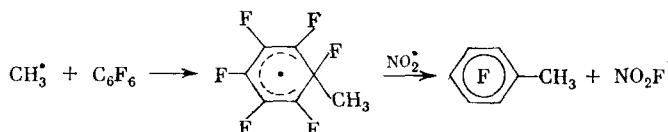
Соотношение продуктов реакции C₆F₆ с CH₃NO₂ (% по ГЖХ, C₆F₆ 1 моль)

Продукты реакции	Нитрометан (число молей)		Продукты реакции	Нитрометан (число молей)	
	1	0,1		1	0,1
C ₆ F ₅ CH ₃	37,5	60,0	C ₆ F ₅ CHO	6,6	4,6
C ₆ F ₅ OH	33,0	3,0	C ₁₂ F ₁₀	6,8	2,9
C ₆ F ₅ OCH ₃	5,9	12,7	Неизвестные продукты	10,2	16,8

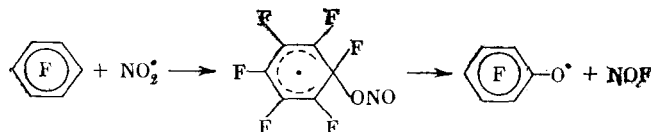
Обнаруженное различие в продуктах реакции нитрометана с бензолом и гексафторбензолом может быть связано с некоторым нуклеофильным характером метильного радикала, что делает его атаку на C₆F₆, который чувствителен к нуклеофильным агентам², предпочтительной. Возможно, степень такого предпочтения отражает различие в энергиях диссоциации связей $D(C_6F_5-CH_3) - D(C_6H_5-CH_3) = 25$ ккал/моль⁴⁰. Для образования основных продуктов реакции CH₃NO₂ с C₆F₆ предлагается следующая схема. Нитрометан при высокой температуре разлагается на два радикала:



Метильный радикал присоединяется к гексафторбензолу с образованием σ-комплекса, от которого атом фтора отрывается радикалом NO₂[·]:



По-видимому, метильный радикал настолько быстро реагирует с гексафторбензолом, что не успевает оторвать водород от нитрометана, как это имеет место в реакции с бензолом. Различна и роль NO₂[·] в обеих реакциях. От бензола этот радикал отрывает водород, давая фенильный радикал, отвечающий за образование бифенила при фенилировании бензола или при димеризации. От C₆F₆ фтор отрывается, вероятно, лишь в незначительной степени, так как образуются весьма малые количества декафторбифенила. Скорее всего радикалу NO₂[·] в реакции с C₆F₆ принадлежит основная роль в образовании пентафторфенола:

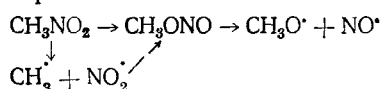


Пентафторфеноксильный радикал отрывает, по-видимому, водород от нитрометана, давая пентафторфенол.

Альтернативный механизм образования пентафторфенола через пентафторнитробензол или, возможно, через пентафторфенилнитрит непо-

средственно (не включающий предварительной диссоциации нитрометана, как это имеет место при образовании фенолов из ароматических нитросоединений при высокой температуре ⁴¹), по-видимому, исключен из-за отсутствия в продуктах реакции CH_3F .

Пентафторанизол при взаимодействии гексафторбензола с нитрометаном может получаться в результате атаки C_6F_6 метоксильным радикалом, образующимся при нитро-нитритной перегруппировке или рекомбинации — диссоциации нитрометана:



Предпочтительное отщепление фтора по сравнению с водородом в реакциях с метильным радикалом, генерированным из нитрометана при высоких температурах, хорошо видно на примере взаимодействия с нитрометаном *n*-дифторбензола ³⁸. Основным продуктом этой реакции является фторфенол, а отношение выхода продуктов отрыва атомов фтора и атомов водорода равно 33 : 1.

При изучении реакционной способности полифторированных непредельных соединений по отношению к метильному радикалу, генерированному из перекиси ацетила ⁴², также была отмечена более высокая реакционная способность гексафторбензола по сравнению с бензолом (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6
Сродство непредельных соединений и их фторированных аналогов к метильному радикалу ⁴²

Соединение	C_6H_6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	C_6F_6	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$
k_1/k_2 *	0,4 ¹⁵	2900 ⁴³	3,1	900

* k_1 — константа скорости присоединения CH_3^\bullet ; k_2 — константа скорости отрыва водорода от растворителя CH_3^\bullet .

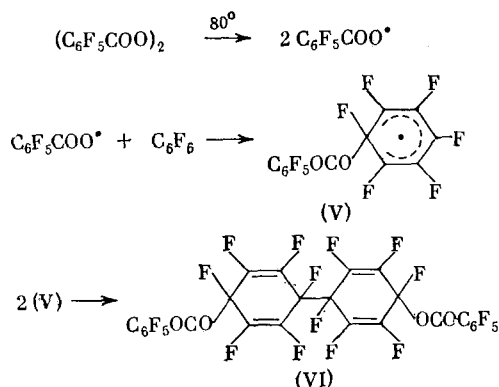
Рассмотренные реакции алкильных радикалов с полифторароматическими соединениями позволяют выявить некоторые характерные особенности поведения этих соединений. Прежде всего надо отметить повышенную реакционную способность полифторароматических соединений по отношению к нуклеофильным радикалам. Не менее важным является вывод о повышенной стабильности фторсодержащих радикальных σ -комплексов, который вытекает из сопоставления температур диссоциации радикальных σ -комплексов присоединения алкильных радикалов к бензолу и гексафторбензолу.

III. РЕАКЦИИ С АРИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Материал предыдущей главы показывает, что для реакций большого набора полифторароматических соединений с алкильными радикалами имеющаяся информация отражает, главным образом, кинетику процессов и почти нет данных о препаративных возможностях реакции. В работах по взаимодействию полифторароматических соединений с арильными радикалами имеет место более удачное сочетание исследований в этих двух направлениях. Это позволило выявить как количественные закономерности поведения полифторароматических соединений в этих реакциях, так и интересные синтетические превращения.

В качестве источников арильных радикалов в изученных реакциях использованы преимущественно перекиси ароилов, поскольку было обнаружено, что гексафторбензол не реагирует, например, с пентафторфенильными радикалами, генерированными из $C_6F_5NHNH_2$ ⁴⁴ в присутствии окислителей, или из C_6F_5I при фотолизе⁴⁵, а также с таким источником $C_6F_5\cdot$, каким по аналогии с нефторированным соединением мог оказаться $C_6F_5N(NO)COCH_3$ ⁴⁶.

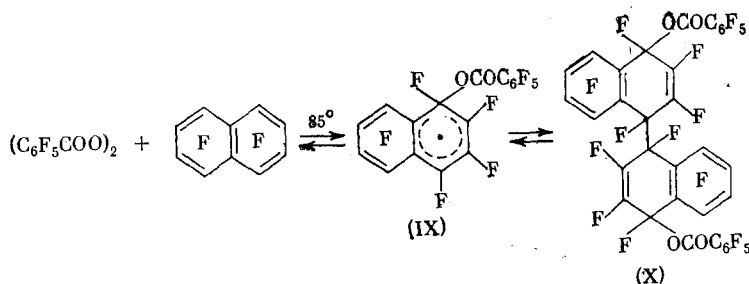
При разложении перекиси пентафторбензоила в гексафторбензоле при 80° в качестве основного продукта реакции (60%) образуется перфтор-4,4'-бис-(бензоилокси)-1,1', 4,4'-тетрагидродифенил (VI) — продукт димеризации σ -комплекса присоединения пентафторбензоилоксирадикала к C_6F_6 (V)^{47, 48}:



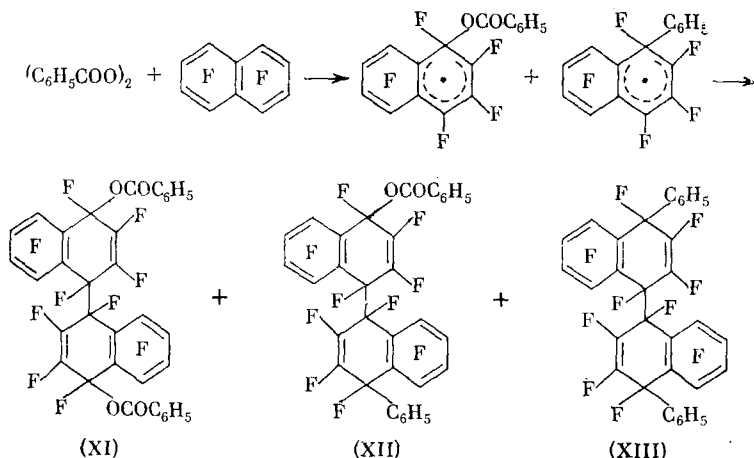
Кроме соединения (VI), образуется — 3—5% перфторфенилового эфира бензойной кислоты (VII) и 5—7% декафтордифенила (VIII). Английским химикам^{49, 50} не удалось в аналогичной реакции выделить каких-либо иных продуктов, кроме соединений (VII) и (VIII).

Главными особенностями этой реакции являются практическое отсутствие продуктов гомолитического замещения и преимущественное участие в реакции пентафторбензоилокисильных радикалов. Напомним, что в тех же условиях нефторированные реагенты дают в основном дифенилы. Соединения (VII) и (VIII), образующиеся в незначительных количествах, можно рассматривать либо как результат превращения радикалов, генерированных из перекиси пентафторбензоила (например, димеризация $C_6F_5\cdot$ или рекомбинация $C_6F_5\cdot$ и $C_6F_5COO\cdot$), либо как продукты взаимодействия этих радикалов с гексафторбензолом.

Взаимодействие октафторнафталина (ОФН) с перекисью пентафторбензоила приводит к результатам, аналогичным реакции гексафторбензола. Основным продуктом при 85° (ацетонитрил) является димер (X) σ -комплекса присоединения пентафторбензоилокси-радикала в 1-положение ОФН (IX)⁵¹:

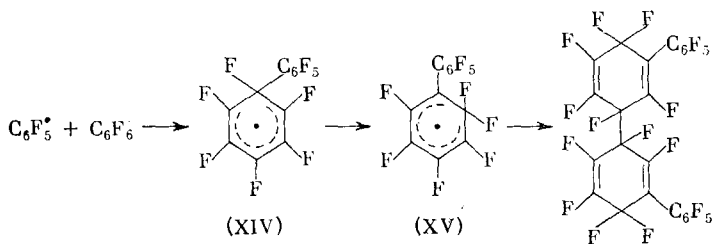


С нефторированной перекисью бензоила ОФН в тех же условиях⁵¹ дает, вероятно, смесь димеров (XI), (XII) и (XIII):



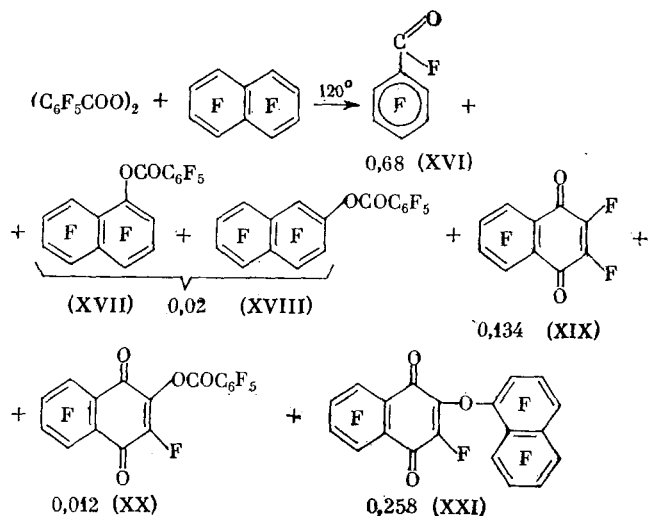
Участие в этой реакции как бензоилокисильного радикала, так и фенильного, в отличие от реакций с перекисью пентафторбензоила, говорит о существенном влиянии, которое оказывает введение атомов фтора в молекулу перекиси на характер ее разложения (этот вопрос будет обсужден позднее).

Исключительное участие пентафторфенильного радикала в реакции C_6F_6 с $(C_6F_5COO)_2$ наблюдается только при высоких температурах. Так, при 200° образуется смесь изомерных димеров σ -комплекса присоединения пентафторфенильного радикала к гексафторбензолу⁴⁸. Строение этих димеров, подтвержденное спектральными характеристиками и дефторированием в перфтор-м, m' -кватерфенил, свидетельствует о том, что в реакции, по-видимому, имеет место димеризация σ -комплексов (XV), образующихся в результате миграции атома фтора в первоначальном σ -комплексе типа (XIV):

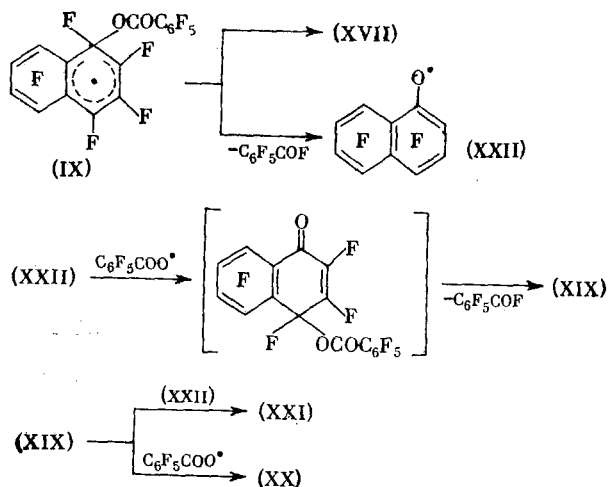


Движущей силой миграции атома фтора в σ -комплексе (XIV) является, вероятно, значительное увеличение стабильности перегруппированного σ -комплекса (XV) за счет появления возможности участия пентафторфенильного кольца в делокализации неспаренного электрона.

Интересно, что повышение температуры в реакции перекиси пентафторбензоила с ОФН не приводит к образованию продуктов с участием пентафторфенильного радикала. Уже при 120° эта реакция идет по совершенно необычному пути⁶⁵, приводя к образованию смеси продуктов, в которой преобладает перфтор-2-(нафтокси-1')нафтохинон-1,4 (XXI):



Образование производных нафтохинона (XIX), (XX) и (XXI), не имеющее аналогий в известных реакциях перекисей ароиллов с нафталином и его производными, связывают с протеканием следующих превращений:



Радикальный σ -комплекс (IX) может, с одной стороны, терять атом фтора и превращаться в типичные продукты гомолитического замещения — перфторбензоилксинафтины, а, с другой стороны, отщепляя фторангидрид пentaфторбензойной кислоты (XVI), давать новый радикал — гексафторнафтоксильный (XXII), отвечающий за все дальнейшие превращения, приводящие к образованию соединений (XIX), (XX) и (XXI). Такой путь стабилизации σ -комплекса (IX) обусловлен, вероятно, наличием в геминальном узле атома фтора и бензоилокси-группы, что подтверждает образование соединений (XIX) и (XXI) при взаимодействии ОФН с перекисью бензоила при 85° в отсутствие инертного растворителя⁵³. Производные гексафторнафтохинона образуются в этой реакции наряду с продуктами гомолитического замещения и превращения перекиси бензоила без участия фторированного субстрата (табл. 7).

Как видно из данных табл. 7, изменение температуры реакции лишь незначительно сказывается на качественном составе продуктов реакции, но заметно влияет на их количественное соотношение. С повышением температуры увеличивается выход фенилгептафторнафталинов, аналогично тому, что наблюдается при взаимодействии нафталина с перекисью бензоила⁵⁴. Соотношение изомеров при изменении температуры остается практически неизменным и указывает на большую чувствительность α -положения молекулы ОФН к радикальной атаке, что согласуется с расчетом энергий радикальной локализации в ОФН.

ТАБЛИЦА 7

Взаимодействие перекиси бензоила с октафторнафталином
(выходы в молях на моль перекиси, соотношение
перекись : ОФН = 1 : 4,30 час)

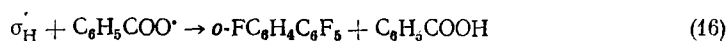
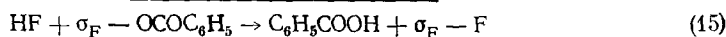
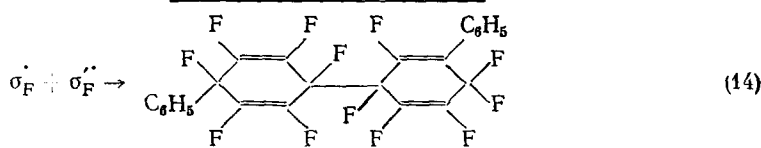
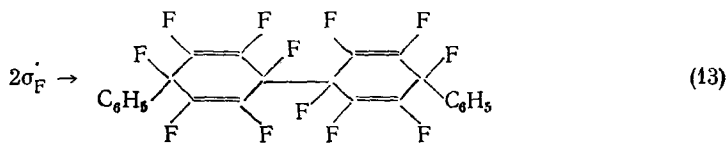
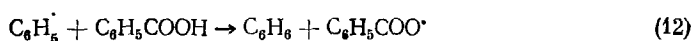
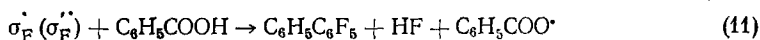
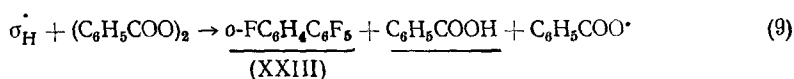
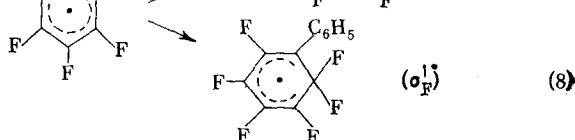
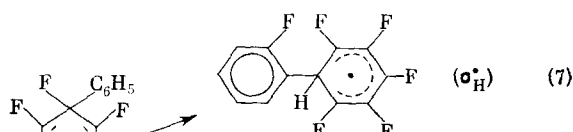
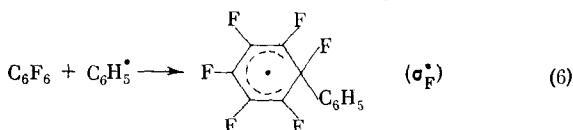
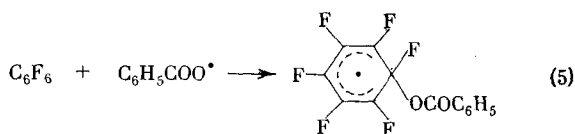
Соединение	Температура реакции	
	85°	110°
1-Бензилоксигептафторнафталин	0,045	0,019
2-Бензилоксигептафторнафталин	0,037	0,012
1-Фенилгептафторнафталин	0,104	0,287
2-Фенилгептафторнафталин	0,031	0,120
3,5,6,7,8-Пентафтор-2-(гептафтор- нафтокси-1')-нафтохинон-1,4 (XXI)	0,056	0,019
Гексафторнафтохинон-1,4	0,022	0,018
Фторангидрид бензойной кислоты	0,515	—
Бифенил	0,051	0,094
Фенилбензоат	0,566	0,048

Весьма примечательно, что в реакции ОФН с $(C_6H_5COO)_2$ имеет место гомолитическое замещение атома фтора, которое является при этом преимущественным процессом. Это может означать, что отсутствие продуктов гомолитического замещения атомов фтора в реакциях ОФН и C_6F_6 с $(C_6F_5COO)_2$ связано не только с высокой прочностью связи $C-F$ в исходных полифторароматических соединениях ($D(C_6F_5-F) = 140$ ккал⁵⁵; $D(C_6H_5-H) = 102$ ккал⁵⁶), но и с природой радикала.

С образованием продуктов гомолитического замещения реагирует, например, гексафторбензол с $(C_6H_5COO)_2$ ⁵⁷⁻⁶¹ и некоторыми ее замещенными⁶². Высокие выходы (60—80%) соответствующих пентафторбифенилов получены в реакциях с самой перекисью бензоила и ее 3-метилпроизводным, а при введении в молекулу перекиси электроноакцепторных заместителей (3-Cl, 3-Br, 4-NO₂) выходы продуктов арилирования заметно понижаются, особенно в случае NO₂-замещенной перекиси. Такое направление реакции послужило Вильямсу⁶² основанием для заключения о том, что схема арилирования полифторароматических соединений подобна известной схеме арилирования нефторированных ароматических соединений и включает образование биариллов или путем диспропорционирования соответствующих σ -комплексов, или снятием с них атома фтора любым радикалом, присутствующим в смеси.

Однако детальное изучение кинетики и продуктов реакции гексафторбензола с перекисью бензоила привело к отказу от диспропорционирования как пути образования биариллов и к постулированию для этой реакции нового механизма, в основе которого лежит участие бензойной кислоты в качестве дефторирующего агента. Схема реакции, которая включает также стадии, общие с реакциями нефторированных соединений, приведена ниже⁵⁹⁻⁶¹ (на схеме подчеркнуты соединения, которые были

выделены из продуктов этой реакции):



Первые стадии этой схемы — (3) и (4) хорошо известны и не требуют каких-либо пояснений. Они, как и последующее присоединение радикалов к субстрату (уравнения (5) и (6)), аналогичны стадиям взаимодействия пероксидов ароиллов с другими ароматическими системами. Ста-

для перегруппировки первоначально образующегося σ -комплекса (σ_F^*) с миграцией атома фтора в незамещенное кольцо (7) и последующая реакция с перекисью бензоила (9) перегруппированного σ -комплекса (σ_H^*) наиболее просто объясняют образование в этой реакции небольших количеств 2,2', 3,4, 5,6-гексафторбифенила (XXIII) и бензойной кислоты. Образование соединения (XXIII) наблюдалось также в высокотемпературной (600°) реакции гексафторбензола с нитробензолом (данные масс-спектра)^{41, 63}, для которой предполагается радикальный механизм.

Стадии (9) и (10) отражают вклад в реакцию индуцированного разложения перекиси бензоила, что вытекает и из анализа кинетических параметров реакции⁶¹. Перегруппировка (8) σ -комплекса (σ_F^*) с миграцией атома фтора в соседнее положение (1,2-сдвиг), конкурирующая с перегруппировкой (7) в σ -комплекс (σ_H^*), осуществляется, по-видимому, в большей степени, о чем можно судить по выходам продуктов димеризации с участием перегруппированного σ -комплекса ($\sigma_F'^*$)⁵⁹.

Дефторирование σ -комплекса (σ_F^*) с участием бензойной кислоты (уравнение (11)) — одна из основных стадий реакции. Она ведет к образованию пентафторбифенила и является путем регенерации бензоилокисильного радикала и источником HF. Отсутствие такого эффективного дефторизирующего агента, как бензойная кислота является, по-видимому, причиной низких выходов пентафторбифенила в реакциях гексафторбензола с другими источниками фенильного радикала, такими как фенилазотрифенилметан⁶⁴ и $C_6H_5N=NOCS_2H_{11}$ ⁶⁵. Важную роль, которая принадлежит бензойной кислоте, демонстрирует увеличение выхода пентафторбифенила при проведении реакции разложения фенилазотрифенилметана в гексафторбензоле в присутствии бензойной кислоты⁶⁴.

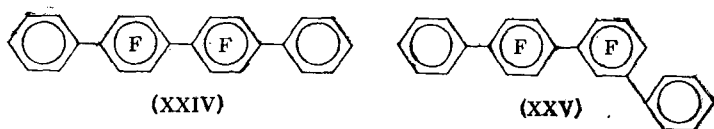
Предложенная схема взаимодействия гексафторбензола с перекисью бензоила включает несколько путей генерирования бензойной кислоты. Кроме уже упомянутой стадии (9), заслуживает внимания реакция (15) и в меньшей степени — (16). Требуемые количества эфиров могут образовываться при дальнейших реакциях σ -комплекса присоединения бензоилокисильного радикала к гексафторбензолу (уравнение (5)) или по реакции (10) и (17). Так как в продуктах реакции отсутствует пентафторфенилбензоат, образования которого можно ожидать, если имеет место ароилоксилирование субстрата, инициируемое реакцией (5), то вероятнее всего эфиры образуются при радикал-радикальных реакциях. Наиболее существенный вклад при этом принадлежит, по-видимому, эфиру $\sigma_F-OSOC_6H_5$, образование которого включает рекомбинацию двух радикалов, присутствующих в высокой стационарной концентрации.

Интересно, что сочетание стадий (10), (11) и (15) в конечном счете приводит к образованию пентафторбифенила и гептафтордигидробифенилов*, то есть к тем же продуктам, которые может давать и диспропорционирование σ -комплекса (σ_F^*).

Отказ от диспропорционирования, как одной из стадий процесса, продиктован следующими соображениями. Диспропорционирование является одностадийной реакцией и требует, чтобы радикал-радикальные комбинации, дающие димеры, не были преимущественными процессами. Но так как кинетически димеризация и диспропорционирование эквивалентны (скорость равна $k \cdot [\sigma_F^*]^2$), то наиболее вероятным будет процесс с более

* Гептафтордигидробифенилы не были выделены, но было высказано предположение о том, что они превращаются в пентафторбифенил в процессе обработки продуктов реакции, так как было показано, что перегонка смеси продуктов реакции в жестких условиях (300°/760 мм рт. ст. вместо 100°/15 мм рт. ст.) приводит к увеличению выхода пентафторбифенила почти в полтора раза и к такому же уменьшению выхода неидентифицированного смолистого остатка⁶⁶.

низкой энергией активации, каким является димеризация, исключая отщепление атома фтора. Удельный вес процессов димеризации (уравнения (13) и (14)) меняется в зависимости от условий реакции, и выходы димеров колеблются от 3 до 50%⁵⁹. Образование при дефторировании смеси димеров соединений (XXIV) и (XXV) — октафторкватерфенилов — подтверждает перегруппировку первоначально образующегося σ -комплекса (σ_F') в σ -комплекс (σ_F'') с 1,2-миграцией атома фтора⁵⁹.



Результаты взаимодействия перекиси бензоила с замещенными полифторароматическими соединениями представлены в табл. 8, в которой для сравнения приведены также данные для некоторых нефторированных соединений.

ТАБЛИЦА 8

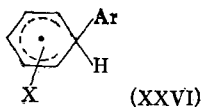
Соотношение изомеров, образующихся при фенилировании
ароматических соединений при 80° (% по ГЖХ)

Соединение	Изомерный состав продуктов фенилирования		
	2-	3-	4-
$C_6F_5Cl^{66}$	44,1	35,0	20,9
$C_6H_5Cl^{67}$	50,1	31,6	18,3
$C_6F_5Br^{*66,68}$	43,6 (45,0)	39,0 (36,0)	17,4 (14,0)
$C_6H_5Br^{69}$	49,3	33,3	17,4
$C_6F_5CF_3^{68}$	5,0	71,0	24,0
$C_6F_5H^{**68}$	15,0	45,0	11,0
$C_6F_5N^{66}$	47,7	22,1	30,3
$C_5H_5N^{70}$	54,0	32,0	14,0

* В скобках данные работы**, по которым образуется также ~5% продукта замещения атома брома.

** Отмечено образование 29% продукта замещения атома водорода.

Переходное состояние при арилировании простых производных бензола (C_6H_5X) по общему мнению имеет структуру, промежуточную между основным состоянием и σ -комплексом типа (XXVI).

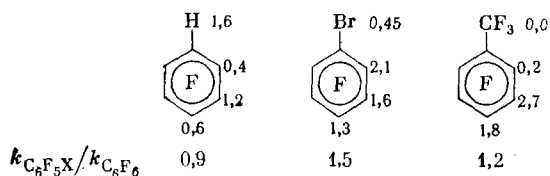


При этом считается, что имеет место делокализация неспаренного электрона по всему кольцу, включая и заместитель. Такая делокализация с участием заместителя в значительной мере определяет наблюдаемую ориентацию замещения при гомолитическом арилировании. В полифторароматических системах (C_6F_5X) имеется выбор между структурами, в которых заместитель, участвующий в делокализации — X или F, что может приводить к различиям в изомерном составе продуктов арилирования C_6F_5X и C_6H_5X .

Распределение изомерных бифенилов в реакциях перекиси бензоила с хлор- и бромпентафторбензолами аналогично картине, наблюдаемой в нефторированном ряду, что может быть результатом близкой эффективности атомов хлора, брома и фтора при делокализации неспаренного

электрона в соответствующих σ -комплексах. Изомерный состав продуктов фенилирования пентафторбензола показывает, что наиболее легко идет замещение в 1- и 3-положениях, что отвечает, по-видимому, большей легкости образования соответствующих σ -комплексов, которые стабилизируются резонансным участием трех атомов фтора, в отличие от σ -комплексов, образующихся при атаке 2- и 4-положений. Большая легкость замещения водорода, чем фтора, определяется, кроме того, вероятно, различием механизмов, по которым идет ароматизация соответствующих σ -комплексов⁶⁸. По тем же причинам, что и в C_6F_5H , в $C_6F_5CF_3$, наиболее реакционным является положение 3. Дополнительное понижение реакционной способности положения 2 связывают со стерическими факторами, а относительно большую реакционность положения 3 по сравнению с 4 — с наличием в первом случае трех, а во втором — двух атомов фтора, участвующих в стабилизации образующихся σ -комплексов⁶⁸.

На схеме приведены парциальные факторы скорости атаки в различные положения C_6F_5X , определенные при сочетании состава продуктов реакций и относительных констант скоростей, полученных из конкурентных экспериментов с эквимольными количествами C_6F_6 и C_6F_5X ⁶⁸.



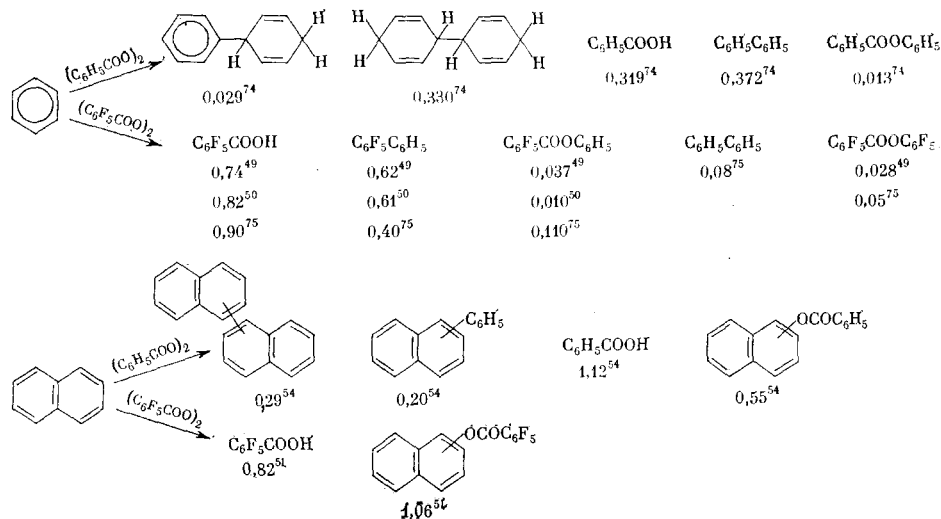
Приведенные относительные скорости арилирования полифторароматических соединений отличаются от полученных ранее из конкурентных реакций каждого из субстратов с бензолом (например, $k_{C_6F_5Br}/k_{C_6F_6} = 1,0$)¹¹. Это несоответствие определяется, по-видимому, тем, что при использовании в качестве стандарта бензола отличаются замещаемые атомы и механизмы их замещения, а кроме того, возможно образование комплексов между компонентами смеси⁷¹. По этой причине более надежными кажутся результаты, полученные из конкурентных реакций с C_6F_6 ⁶⁸.

Мы уже говорили о том, что высокую реакционную способность мета-положения во всех соединениях C_6F_5X можно объяснить образованием σ -комплекса, имеющего три атома фтора, способных участвовать в делокализации. Однако атака в самом гексафторбензоле также включает образование σ -комплекса с тремя стабилизирующими атомами фтора, тем не менее парциальные факторы скорости атаки в мета-положение для всех субстратов оказываются больше единицы. Такую явно аномальную активацию мета-положения считают результатом образования комплексов различной стабильности между предшественником фенильного радикала и полифторароматическим субстратом⁶⁸.

На примере реакций C_6F_5H с фенильным радикалом была продемонстрирована большая легкость замещения атома водорода по сравнению с атомом фтора⁶⁸. Аналогичные результаты получены для некоторых других замещенных полифторароматических соединений, содержащих в молекуле одновременно атомы фтора и атомы водорода. Так например, взаимодействие 1,2,4,5-тетрафторбензола⁷² и 2,3,4,5,6-пентафторбифенила⁷³ с пентафторфенильным радикалом, генерированным из C_6F_5I при фотолизе или термическом разложении, приводит к образованию с высокими выходами только продуктов замещения атомов водорода: соответ-

ственно 2,2', 3,3', 4,5,5', 6,6'-нонафторбифенила и трех изомерных декафтортерфенилов (*o*-14%, *m*-49,7% и *n*-36,3%).

Для того, чтобы оценить влияние атомов фтора на реакционную способность полифторароматических соединений в радикальных реакциях, следует сопоставить приведенные данные по взаимодействию гексафторбензола и октафторнафталина с перекисями бензоила и пентафторбензоила с результатами соответствующих реакций бензола и нафталина, представленными на схеме (выходы приведены в молях на моль перекиси):



За основу качественного сравнения можно принять известные факты увеличения выхода продуктов бензоилоксилирования по сравнению с выходами продуктов фенилирования в случае высокореакционных субстратов⁷⁶ и образования продуктов превращения перекиси без участия ароматического субстрата при малой реакционной способности последнего⁷⁷. Анализ всех представленных результатов с этих позиций дает основание считать, что реакционная способность гексафторбензола и октафторнафталина в реакциях с перекисями арилов значительно понижена по сравнению с нефторированными субстратами. Так, в реакции гексафторбензола с перекисью бензоила отсутствуют продукты бензоилоксилирования (в соответствующей реакции бензола они образуются) и образуются значительные количества бифенила. В реакции ОФН также наблюдается образование продуктов превращения самой перекиси бензоила — бифенила и фенилбензоата, хотя и сохраняется такое же соотношение процессов бензоилоксилирования и фенилирования, как в реакции перекиси бензоила с нафталином.

Количественно понижение реакционной способности полифторароматических соединений характеризуется относительной скоростью фенилирования бензола и гексафторбензола, найденной из их конкурентной реакции с перекисью бензоила: $k_{C_6F_6}/k_{C_6H_6}=0,44$ ⁷⁸. Причиной пониженной реакционной способности полифторароматических соединений может быть влияние атомов фтора как на стадии присоединения радикала с образованием σ -комплекса, так и на стадии стабилизации σ -комплекса путем снятия атома фтора. Ряд относительной реакционной способности ароматических соединений по отношению к электрофильному бензоилокси-радикалу ($C_6H_5OCH_3 > C_6H_5CH_3 > C_6H_6 > C_6H_5Cl > C_6H_5NO_2$)^{79, 80} указывает на то, что электроноакцепторные заместители в субстрате

затрудняют бензоилоксилирование. С другой стороны, все заместители, независимо от их электронной природы, облегчают фенилирование, о чем говорит следующий ряд относительных скоростей фенилирования перекисью бензоила³⁰: C_6H_6 (1); C_6H_5F (1,03); C_6H_5Cl (1,06); $C_6H_5NO_2$ (2,94); 1,3,5- $C_6H_3Cl_3$ (3,68). Сравнение этих двух рядов показывает, что влияние атомов фтора в субстрате на первую стадию — присоединение радикала с образованием σ -комплекса — должно быть противоположным для фенильного и бензоилоксистого радикалов. Однако экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что реакционная способность полифторароматических соединений понижена как по отношению к электрофильному бензоилокси-радикалу, так и по отношению к нейтральному фенильному радикалу. Последнее обстоятельство может быть вызвано стерическим экранированием реакционного центра орто-атомами фтора, препятствующим атаке фенильных радикалов. Примером влияния на реакционную способность стерического экранирования реакционного центра орто-атомами фтора может служить понижение реакционной способности пентафторбензальдегида по сравнению с бензальдегидом в нуклеофильных реакциях, идущих по карбонильной группе⁸¹.

Влияние атомов фтора ароматических субстратов на стадию стабилизации радикальных σ -комплексов отражает образование продуктов димеризации этих σ -комплексов в реакциях гексафторбензола и октафторнафталина с перекисями бензоила и пентафторбензоила. Это влияние может быть связано с разницей в энергиях разрыва связей $C-H$ и $C-F$ ^{55, 56}, с увеличением стабильности фторированных радикальных σ -комплексов, а также с большей устойчивостью фторированных димеров.

Как уже отмечалось, одной из особенностей реакций полифторароматических соединений с перекисями ароилов является то, что при взаимодействии и гексафторбензола, и октафторнафталина с перекисью пентафторбензоила в мягких условиях (80–85°) преимущественно образуются продукты с участием пентафторбензоилокси-радикала. Это может быть вызвано влиянием атомов фтора на реакционную способность радикалов, которое проявляется в увеличении их электрофильности.

Курц и Пеллегрини⁸⁰ показали, что бензоилокси-радикал обладает электрофильным характером, а введение электроноакцепторных заместителей в молекулу перекиси приводит к повышению электрофильности образующихся при ее разложении бензоилокси-радикалов. Увеличение электрофильности пентафторбензоилокси-радикала хорошо объясняется общим индуктивным электронооттягивающим эффектом пентафторфенильной группы, приближающимся к эффекту 2,4-динитрофенильного остатка⁸². Отражением повышенной электрофильности пентафторбензоилокси-радикала является высокая степень α -замещения в реакции нафталина с перекисью пентафторбензоила: соотношение α - : β -нафтилпентафторбензоатов для этой реакции равно 10 : 1⁵¹, тогда как для реакции нафталина с перекисью бензоила — 2,7 : 1⁵⁴ (известно, что α -положение в нафталине наиболее реакционноспособно в электрофильных реакциях). Большая электрофильность пентафторбензоилокси-радикала по сравнению с бензоилокси-радикалом приводит, по-видимому, к его повышенной реакционной способности при взаимодействии с ароматическими субстратами. С другой стороны, существенную роль в преимущественном образовании продуктов бензоилоксилирования может играть высокая стационарная концентрация пентафторбензоилокси-радикалов, которая также косвенно отражает влияние атомов фтора на реакционную способность фторированных радикалов.

ТАБЛИЦА 9

Кинетические параметры реакций разложения перекиси бензоила и пентафторбензоила в бензоле и гексафторбензоле (80°, начальная концентрация перекиси от 0,024 до 0,24 моль/л)⁸³

Перекись	(C ₆ H ₅ COO) ₂		(C ₆ F ₅ COO) ₂	
Субстрат	C ₆ H ₆	C ₆ F ₆	C ₆ H ₆	C ₆ F ₆
$k \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	2,9	1,5	8,6	2,5
$E, \text{ ккал/моль}$	30	34	29	31
$\lg A$	16	18	16	17

Кинетические данные по разложению перекиси бензоила и пентафторбензоила в бензоле и гексафторбензоле (табл. 9)⁸³ показывают, что перекись пентафторбензоила является менее устойчивой к мономолекулярному термическому разложению, чем перекись бензоила, так как константа скорости ее разложения и в бензоле, и в гексафторбензоле выше, чем для нефторированной перекиси. Понижение устойчивости фторированной перекиси может быть связано, например, с появлением дополнительного кулоновского отталкивания между орто-атомами фтора бензольных колец перекиси. Возможность существования такого полевого эффекта Бломквист и Бузели⁸⁴ использовали для объяснения большей скорости разложения орто-замещенных симметричных перекисей по сравнению с их мета- и пара-аналогами. С другой стороны, легкость распада перекиси пентафторбензоила может быть результатом повышенной устойчивости пентафторбензоилокси-радикала, что подтверждает кинетика разложения перекисей бензоила и пентафторбензоила в отсутствие растворителей⁷⁸. Константа скорости образования CO₂ для разложения перекиси бензоила выше, чем для перекиси пентафторбензоила ($36,5 \cdot 10^{-2}$ и $10,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ соответственно), то есть пентафторбензоилокси-радикалы более устойчивы к декарбоксилированию. Причиной повышенной устойчивости пентафторбензоилокси-радикалов может быть более эффективная делокализация неспаренного электрона с участием бензольного кольца. Все эти факторы, вместе взятые, могут способствовать созданию высокой стационарной концентрации пентафторбензоилокси-радикалов.

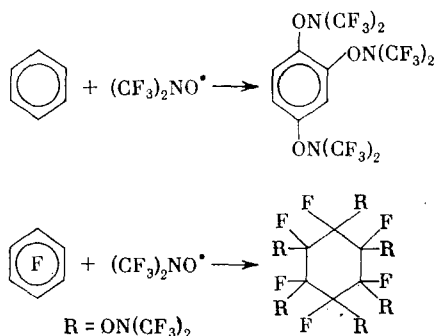
Очевидно, что пентафторфенильный радикал также обладает электрофильным характером, что хорошо иллюстрируют данные по его взаимодействию с замещенными бензолами^{65, 85}. Так, относительная скорость пентафторфенилирования хлорбензола ниже, чем относительная скорость его фенилирования (0,72 и 1,06 соответственно). Однако отношение степени замещения в орто- и пара-положения к замещению в мета-положение выше для пентафторфенилирования, чем для фенилирования: $o- + n-/m- = 3,9$ и $2,9$ соответственно. В случае реакции пентафторфенильного радикала с нитробензолом электрофильный характер радикала проявляется в значительном увеличении степени замещения в мета-положение: $o- + n-/m- = 9,2$ (C₆H₅) и $o- + n-/m- = 0,87$ (C₆F₅). С 1,2,4,5-тетрафторбензолом пентафторфенильный радикал, генерированный из пентафториодбензола при фотолизе или термическом разложении, дает с хорошим выходом 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-нонафторбифенил, реагируя по месту наибольшей электронной плотности, что также свидетельствует об электрофильном характере пентафторфенильного радикала⁷².

Электрофильный характер пентафторфенильного радикала объясняет высокий выход бифенилов в соответствующих реакциях перекиси пентафторбензоила и других источников пентафторфенильного радикала с

бензолом⁷⁵ и его производными^{45, 65, 85, 86}. В то же время отсутствие в этих реакциях пentaфторбензола и довольно жесткие условия, в которых пentaфторфенильный радикал реагирует с гексафторбензолом, дают основание предполагать пониженную реакционную способность этого радикала, которую можно связать с экранированием радикального реакционного центра орто-атомами фтора.

IV. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ

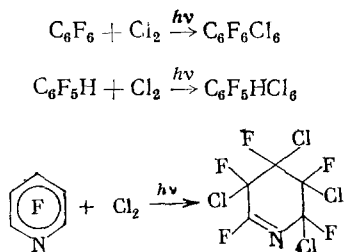
Гексафторбензол реагирует с бис(трифторметил)нитроксильным радикалом, присоединяя в зависимости от условий реакции два, четыре или шесть остатков $(CF_3)_2NO^{\bullet}$ ⁸⁷. В аналогичных условиях реакция $(CF_3)_2NO^{\bullet}$ с бензолом приводит к образованию только 1,2,4-тризамещенного продукта⁸⁸:



Исключительно присоединение имеет место в реакциях этого радикала с другими полифторированными ароматическими соединениями. Так, пentaфторпиридин присоединяет четыре $(CF_3)_2NO$ -группы⁸⁹, пentaфторхлорбензол — две, четыре или шесть, октафтортолуол — четыре, пentaфторбензойная кислота — две, четыре или шесть, пentaфторбензальдегид — четыре или шесть, пentaфторфенол — две или шесть, пentaфторанилин — два, четыре или шесть остатков $(CF_3)_2NO$ ⁹⁰.

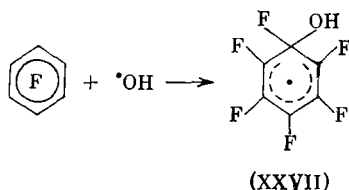
При взаимодействии перфтордифенилацетилена с окисью гексафтордиметилазота удается идентифицировать лишь декафтордибензоил (выход 25%), хотя среди неидентифицированных продуктов реакции присутствуют соединения, содержащие $(CF_3)_2NO$ -группу⁹¹.

При действии хлора на гексафторбензол⁹², пentaфторбензол⁹³ или пentaфторпиридин⁸⁹ при облучении наблюдается присоединение хлора с образованием соответствующих производных циклогексана или тетрагидропиридина:

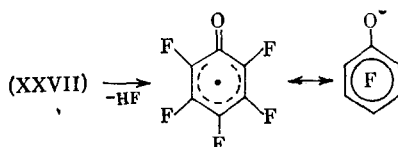


Взаимодействие фторированных бензолов ($1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ и C_6F_6 с e_{aq}^- и $\cdot\text{OH}$ в водных растворах при пульс-радиоллизе и γ -облучении⁹⁴ приводит в первом случае к генерированию пentaфторфенильного

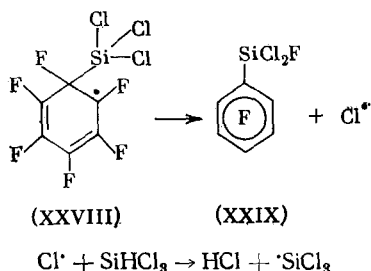
и других фторированных радикалов с почти количественным отщеплением аниона фтора: $C_6F_6 + e_{aq}^- \rightarrow C_6F_5^\bullet + F^-$, а во втором — к присоединению $\cdot OH$ с образованием σ -комплекса (XXVII):



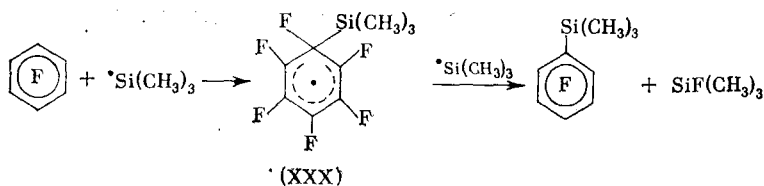
σ -Комплекс (XXVII) нестабилен, так как имеет атом фтора и OH-группу у одного атома углерода, и стабилизируется отрывом HF и образованием нового радикала:



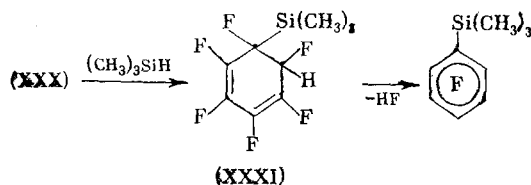
По типу замещения протекает фотохимическое взаимодействие гексафторбензола с трихлорсиланом⁹⁵. В результате реакции образуется в качестве основного продукта дихлорфтор (пентафторфенил)силан (XXIX), наряду с *o*-, *m*- и *p*-дизамещенными соединениями. Предполагается, что образование соединения (XXIX) связано с перегруппировкой в первоначально образующемся σ -комплексе (XXVIII) с последующей стабилизацией нового σ -комплекса путем отрыва радикала хлора, который инициирует реакцию:



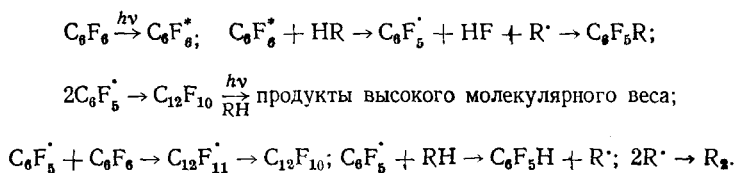
Фотохимическая реакция гексафторбензола с триметилсиланом идет несколько иначе, давая преимущественно триметилпентафторфенилсилан, что указывает на стабилизацию σ -комплекса (XXX) (аналогичного σ -комплексу (XXVIII)), отрывом фтор-радикала вторым триметилсилильным радикалом⁹⁵:



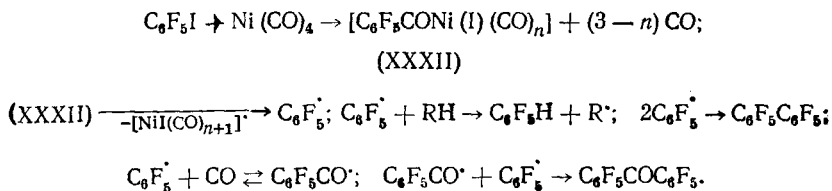
Не исключено также, что пентафторфенилтриметилсилан образуется в процессе дегидрофторирования аддукта (XXXI):



Облучение раствора C_6F_6 в циклогексане⁹⁶ приводит к довольно сложной смеси продуктов, в которой удается идентифицировать циклогексилпентафторбензол, пентафторбензол, декафтордифенил и соединение с брутто-формулой $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{F}_4$, скорее всего являющееся дициклогексилтетрафторбензолом. Природа образующихся продуктов свидетельствует о том, что, по всей вероятности, имеет место свободнорадикальный процесс. При этом кажется очевидным, что первоначальная диссоциация гексафторбензола на фтор-радикал и пентафторфенильный радикал маловероятна не только потому, что C_6F_6 стабилен к облучению в отсутствие углеводородов, но и из-за высокой энергии связи $\text{C}-\text{F}$ в C_6F_6 ⁵⁵. По-видимому, процесс протекает по следующей схеме:



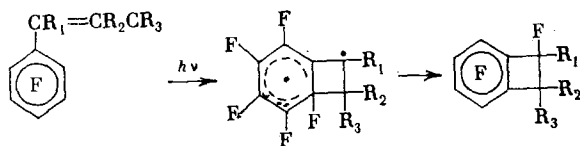
Механизм, включающий образование пентафторфенильного радикала, постулируется для реакции $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁹⁷, основными продуктами которой при проведении реакции в диметилформамиде являются декафтордифенил, декафторбензофенон и пентафторбензол. Пентафторфенильный радикал может образоваться в результате непосредственной реакции пентафториодбензола с тетракарбонил никеля (при разложении комплекса $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Ni}(\text{I})(\text{CO})_n]$) или как продукт образующегося вначале пентафторбензоильного радикала. Наиболее вероятной кажется такая схема реакции:



Отсутствие в продуктах реакции декафтордибензоила (дибензоил является единственным продуктом реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁹⁸) свидетельствует о высокой реакционной способности $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}^{\cdot}$, который имеется в низкой концентрации, и раньше димеризации вступает в реакцию со средой. В аналогичной реакции с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ пентафторбромбензол менее реакционен, а гексафторбензол возвращается из реакции неизменным.

При изучении фотолиза полифторированных алкенилбензолов в газовой фазе было обнаружено их превращение во фторсодержащие бензциклобутены, протекающее с миграцией атома фтора из ароматического кольца в боковую цепь. Предполагаемая схема фотохимической пере-

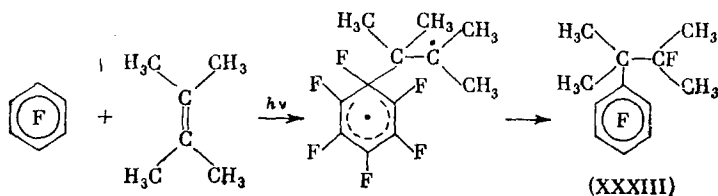
группировки включает промежуточное образование бирадикалов⁹⁹:



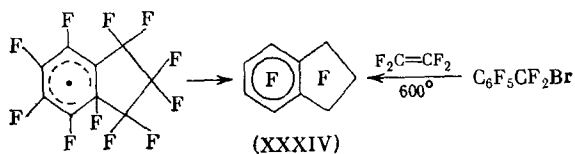
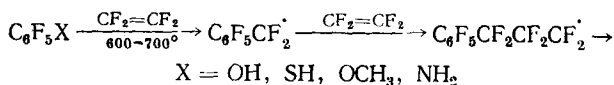
- а) $R_1=R_2=R_3=F$; б) $R_1=R_2=R_3=H$; в) $R_1=F$, $R_2=R_3=H$;
г) $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=H$; д) $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$.

Миграция атома фтора может протекать как 1,3-сигматропный сдвиг, согласованный с процессом циклизации или следующий за ним, хотя авторы⁹⁹ не исключают возможности протекания многократного 1,5-сигматропного сдвига атома фтора.

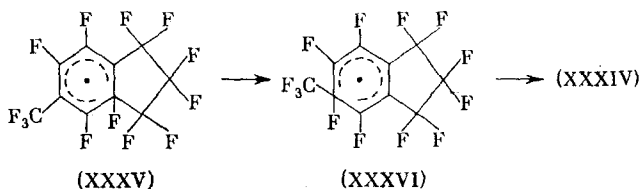
Фотолиз гексафторбензола с 2,3-диметилбутеном-2 дает главным образом соединение (XXXIII), образование которого связано, по-видимому, с миграцией атома фтора из кольца в боковую цепь в промежуточном бирадикале¹⁰⁰:



Интересна описанная недавно¹⁰¹ реакция ряда замещенных полифторароматических соединений с тетрафторэтиленом при высокой температуре, приводящая к образованию, главным образом перфториндана (XXXIV). Предложенная авторами схема этой реакции включает промежуточное образование перфторбензильного радикала (путь генерирования его в этой реакции пока не ясен):



Соединение (XXXIV) является основным продуктом и в реакциях перфтор-*п*-крезола и -тиокрезола с тетрафторэтиленом, что авторы связывают с изомеризацией промежуточного σ -комплекса (XXXV) в σ -комплекс (XXXVI) путем 1,3-сигматропного сдвига атома фтора и последующим отщеплением из образовавшегося σ -комплекса CF_3 -группы:



Возможность участия в этих реакциях перфторбензильного радикала подтверждается образованием соединения (XXXIV) (выход 80%) при совместном пиролизе тетрафторэтилена с источником $C_6F_5CF_2$ — перфторбензилбромидом¹⁰¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Müller, Aromatic Nucleophilic Substitution, Elsevier, Amsterdam, 1967.
2. L. S. Kobrina, Fluorine Chemistry Reviews, v. 7, 1974.
3. В. Д. Штейнгарц, Г. Г. Якобсон, ЖВХО, 15, 72 (1970).
4. Л. С. Кобрина, Г. Г. Якобсон, Н. Н. Ворожцов, Там же, 12, 597 (1967).
5. D. M. Gale, J. Org. Chem., 33, 2536 (1968).
6. M. Jones, jr., Там же, 33, 2538 (1968).
7. F. D. Marsh, H. E. Simmons, J. Am. Chem. Soc., 87, 3529 (1965).
8. P. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent, J. L. Margrave, Там же, 88, 940 (1966).
9. В. Е. Платонов, Г. Г. Фурин, Н. Г. Малюта, Г. Г. Якобсон, Ж. орг. химии, 8, 430, (1972).
10. G. H. Williams, Homolytic Aromatic Substitution, Pergamon Press, London, 1960.
11. G. H. Williams, Essay on Free Radical Chemistry, Chem. Soc. Spec. Publ., v. 24, 1970.
12. G. E. Corbett, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1964, 3437.
13. S. W. Charles, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 56, 794 (1960).
14. J. S. Hammond, G. H. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 484.
15. M. Levy, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 77, 1949 (1955).
16. Advances in Free Radicals Chemistry, v. 2, ed. G. H. Williams, N. Y.—London, Logos, 1967, p. 60.
17. W. J. Heilman, A. Rembaum, M. Szwarc, J. Chem. Soc., 1957, 1127.
18. E. L. Eliel, K. Rabindran, S. H. Wilen, J. Org. Chem., 22, 859 (1957).
19. G. E. Corbett, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1966B, 877.
20. J. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 78, 3322 (1956).
21. J. Smid, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 29, 432 (1958).
22. J. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 79, 1534 (1957).
23. P. S. Dixon, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 59, 112 (1963).
24. J. L. Holmes, K. O. Kutsche, Там же, 58, 333 (1962).
25. J. M. Pearson, M. Szwarc, Там же, 60, 553 (1964).
26. A. P. Stefani, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 84, 3661 (1962).
27. S. W. Charles, J. T. Pearson, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 59, 1156 (1963).
28. I. M. Whittemore, A. P. Stefani, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 84, 3799 (1962).
29. R. D. Giles, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 62, 128 (1966).
30. D. H. Hey, S. Orman, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1961, 565.
31. G. A. Chamberlain, E. Whittle, Int. J. Chem. Kinet., 4, 79 (1972).
32. H. Komazawa, A. P. Stefani, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 85, 2043 (1963).
33. G. A. Chamberlain, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 67, 2077 (1971).
34. G. E. Owen, jr., J. M. Pearson, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 61, 1722 (1965).
35. J. R. Majer, S.-A. M. A. Naman, J. C. Robb, Там же, 65, 3295 (1969).
36. J. R. Majer, D. Phillips, J. C. Robb, Там же, 61, 110 (1965).
37. Л. С. Кобрина, В. П. Сасс, С. В. Соколов, Г. Г. Якобсон, Ж. орг. химии, 11, 215 (1975).
38. E. K. Fields, S. Meyerson, J. Org. Chem., 37, 751 (1972).
39. E. K. Fields, S. Meyerson, Chem. Commun., 1967, 494.
40. J. R. Majer, Adv. Fluor. Chem., 2, 55 (1961).
41. E. K. Fields, S. Meyerson, Accounts Chem. Res., 2, 273 (1969).
42. В. П. Сасс, Т. А. Надервель, Д. С. Рондарев, Л. С. Бреслер, С. В. Соколов, Ж. орг. химии, 9, 225 (1973).
43. М. Шварц, Д. Бинкс, в кн. Теоретическая органическая химия, М., ИЛ, 1963, стр. 327.
44. J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, A. R. Parkinson, J. Chem. Soc., 1962, 4966.
45. J. M. Birchall, R. Hazard, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1967C, 47.
46. Л. С. Кобрина, Н. В. Попкова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 12, вып. 5, 99 (1973).
47. Л. С. Кобрина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2628.
48. Л. В. Власова, Л. С. Кобрина, Г. Г. Якобсон, Ж. орг. химии, 10, 787 (1974).
49. J. Burdon, J. G. Campbell, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1969C, 822.
50. P. H. Oldham, G. H. Williams, Там же, 1970C, 1260.
51. Л. В. Власова, Л. С. Кобрина, Г. Г. Якобсон, Ж. орг. химии, 10, 792 (1974).
52. Л. С. Кобрина, Л. В. Власова, Г. Г. Якобсон, Там же, 7, 555 (1971).
53. Л. В. Власова, Л. С. Кобрина, Г. Г. Якобсон, Там же, 7, 1224 (1971).

54. D. I. Davies, D. H. Hey, G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1878.
55. T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, London, 1958, p. 275.
56. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 70.
57. P. A. Claret, J. Coulson, G. H. Williams, *Chem. and Ind.*, 1965, 228.
58. Англ. пат. 1054624 (1967); РЖХим, 1967, 20Н91П.
59. Л. В. Власова, Л. С. Кобрина, Г. Г. Яковсон, Изв. СО АН СССР, сер. хим. № 7, вып. 3, 97 (1974).
60. R. Bolton, J. P. B. Sandall, *Chem. Commun.*, 1973, 286.
61. R. Bolton, M. W. Coleman, G. H. Williams, *J. Fluor. Chem.*, 4, 363 (1974).
62. P. A. Claret, G. H. Williams, J. Coulson, *J. Chem. Soc.*, 1968C, 341.
63. E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, 32, 3114 (1967).
64. R. Bolton, J. P. B. Sandall, G. H. Williams, 5th European Symp. on Fluorine Chem., Aviemore, Scotland, 1974, ON18, p. 135.
65. P. H. Oldham, G. H. Williams, B. A. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1971C, 1094.
66. P. H. Oldham, G. H. Williams, B. A. Wilson, Там же, 1970B, 1346.
67. Chang Shih, D. H. Hey, G. H. Williams, Там же, 1958, 2600.
68. R. Bolton, J. P. B. Sandall, G. H. Williams, *J. Fluor. Chem.*, 4, 355 (1974).
69. R. L. Dannley, E. C. Gregg, R. E. Phelps, C. B. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 445 (1954).
70. D. H. Hey, C. J. M. Stirling, G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3963.
71. D. V. Fenby, I. A. McLure, R. L. Scott, *J. Phys. Chem.*, 70, 602 (1966).
72. J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, J. G. Speight, *J. Chem. Soc.*, 1970C, 2187.
73. J. M. Birchall, L. R. Evans, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, I, 1974, 1715.
74. G. B. Gill, G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1965, 995.
75. Л. С. Кобрина, Г. Г. Яковсон, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 12, вып. 5, 76 (1968).
76. R. L. Dannley, M. Gippin, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 332 (1952).
77. D. I. Davies, D. H. Hey, G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1961, 562.
78. Л. В. Власова, Канд. дисс., Ин-т органической химии, Новосибирск, 1973.
79. T. Nakata, K. Tokumaru, O. Simamura, *Tetrahedron Letters*, 1967, 3303.
80. M. E. Kurz, M. Pellegrini, *J. Org. Chem.*, 35, 990 (1970).
81. Н. Г. Иванова, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов, Ж. общ. химии, 39, 1347 (1969).
82. В. П. Петров, В. А. Коптюг, Реакц. способн. орг. соед., 3, вып. 1, 135 (1966).
83. Л. В. Власова, Л. С. Кобрина, Г. Г. Яковсон, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 9, вып. 4, 79 (1973).
84. A. T. Blomquist, A. J. Buselli, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3883 (1951).
85. J. P. B. Sandall, R. Bolton, G. H. Williams, *J. Fluor. Chem.*, 3, 35 (1973).
86. P. J. Bain, E. J. Blackman, W. Commings, S. A. Hughes, E. R. Lynch, E. B. McCall, R. J. Roberts, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 186.
87. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, D. L. Hyde, *Chem. Commun.*, 1967, 413.
88. С. П. Макаров, М. А. Энглин, А. Ф. Видейко, В. А. Тоболин, С. С. Дубов, ДАН СССР, 168, 344 (1966).
89. R. E. Banks, W. M. Cheng, R. N. Haszeldine, G. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1970C, 55.
90. М. А. Энглин, А. В. Мельникова, ЖБХО, 13, 594 (1968).
91. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, T. Myerscough, *J. Chem. Soc.*, 1971C, 1951.
92. J. A. Godsell, M. Stacey, J. C. Tatlow, *Nature*, 178, 199 (1956).
93. K. Nield, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, 1959, 166.
94. R. Koster, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, 77, 749 (1973).
95. J. M. Birchall, W. M. Daniewski, R. N. Haszeldine, L. S. Holden, *J. Chem. Soc.*, 1965, 6702.
96. D. Bryce-Smith, B. E. Connett, A. Gilbert, E. Kendrick, *Chem. and Ind.*, 1966, 855.
97. W. F. Beckert, J. U. Lowe, jr., *J. Org. Chem.*, 32, 1215 (1967).
98. N. L. Bauld, *Tetrahedron Letters*, 1963, 1841.
99. В. А. Соколенко, В. В. Бровко, Г. Г. Яковсон, Изв. АН СССР, сер. хим. 1971, 2356.
100. D. Bryce-Smith, B. E. Fougler, A. Gilbert, P. J. Twitchett, *Chem. Commun.*, 1971, 794.
101. N. G. Maljuta, V. E. Platonov, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *Tetrahedron*, 31, 1201 (1975).