

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРХЛОРБРОМДИФЕНИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ХЛОРА И БРОМА В ПОЛОЖЕНИЯХ 4 И 4,4'

© 2021 г. П. В. Никульшин, А. М. Максимов, В. Е. Платонов*

*Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090 Россия
e-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Поступило в Редакцию 13 мая 2021 г.
После доработки 13 мая 2021 г.
Принято к печати 29 мая 2021 г.

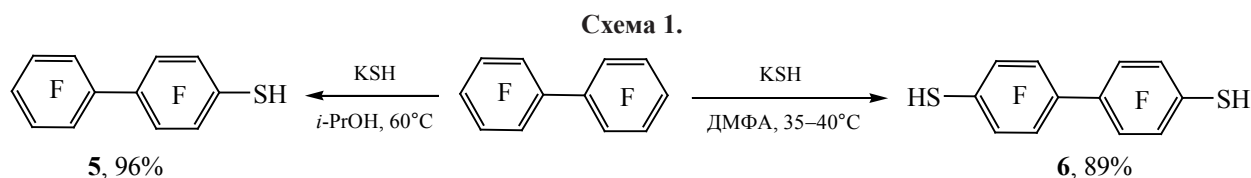
Разработан новый способ синтеза нонафтор-4-хлор- и 4-бромнонафтордифенила в реакциях нонафтордифенил-4-тиола с Cl_2 , PCl_5 и Br_2 , октафтор-4,4'-дихлордифенила из октафтордифенил-4,4'-дитиола, октафтор-4'-хлордифенил-4-тиола, Cl_2 , PCl_5 . Впервые синтезирован 4-бром-4'-хлороктафтордифенил из октафтор-4'-хлордифенил-4-тиола и Br_2 . Основным продуктом реакции 4'-бромоктафтордифенил-4-тиола с PCl_5 является октафтор-4,4'-дихлордифенил.

Ключевые слова: полифтордифенил-4-тиолы, нонафтор-4-хлор(бром)нонафтордифенилы, 4,4'-дибромоктафтордифенил, 4-бром-4'-хлороктафтордифенил, октафтор-4,4'-дихлордифенил

DOI: 10.31857/S0044460X2107009X

Полифторированные диарилы применяются в различных областях, в том числе в медицинской химии, используются как органические полупроводники, светоизлучающие диоды, жидкие кристаллы, металлорганические каркасные соединения, полимеры, органические молекулы с внутренней микропористостью. Методы их синтеза описаны в работе [1]. Для синтеза симметричных перфтордиариллов активно используется реакция Ульмана [2–5]. Несимметричные перфтордиариллы были получены взаимодействием перфторариллитий и -магнийгалогенидов, как нуклеофильных реагентов, с перфтораренами. Однако эти реакции осложняются побочными процессами [6, 7]. Некоторые симметричные и несимметричные перфтордиариллы синтезированы по реакции перфторарилцинкорганических соединений с перфтораренами [1]. Например, с помощью цинкорганического соединения, полученного из этилового эфира пентафторбензойной кислоты, синтезирован диэтиловый эфир октафтордифенил-4,4'-дикарбоновой кисло-

ты, гидролизованный до свободной кислоты, использованной для получения фотолюминесцентных комплексов лантанидов, представляющих интерес в качестве материалов для светодиодов и хемосенсоров [8]. С помощью этой кислоты были получены новые металлорганические координационные пористые материалы, представляющие интерес для сорбции газов [9, 10]. Учитывая разнообразие областей использования полифторированных диариллов, представляется целесообразным поиск новых методов получения функциональных производных полифтордиариллов. В этой связи, в частности, представляет интерес синтез хлор- и бромсодержащих полифтордифенилов, которые могут быть использованы для введения в них функций с участием атомов хлора и брома. Известен, например, синтез нонафтор-4-хлордифенила **1** по реакции аниона $\text{CrFe}(\text{CO})_2^-$ с хлорпентафторбензолом [11]. Процесс, по-видимому, происходит с образованием аниона $[\text{C}_6\text{F}_5]^-$, реагирующего затем с хлорпентафторбензолом. Среди бром-



нонафтор- и дибромоктафтордифенилов описаны соединения с атомами брома в положениях 2 и 4, 2 и 2', 4 и 4' [12, 13]. Синтезированные трибромгептафтордифенилы содержат атомы брома в положениях 2, 6, 2' и 2, 3, 2'. Бромполифтордифенилы получены по реакции пентафторфениллития, 1-литийбромтетрафторбензола с бромпентафторбензолом, 1,2-дибромтетрафторбензолом [13]. Обработкой 1-литий-2-бром-, 1-литий-4-бромтетрафторбензолов тетрахлоридом титана синтезирован 2,2'-дибромоктафтордифенил, а также 4-бромнонафтор- и 4,4'-дибромоктафтордифенилы (**2** и **3** соответственно) [13]. 2,2'-Дибромоктафтордифенил был получен также при действии *n*-BuLi и тетрахлорида титана на 1,2-дибромтетрафторбензол [14]. Описано получение соединения **2** бромированием 4-гидрононафтордифенила, полученного взаимодействием пентафторфенилмеди с 1-бром-2,3,5,6-тетрафторбензолом [15]. Учитывая, что эти методы включают, как правило, синтез бромсодержащих полифтордифенилов из отдельных компонентов – полифторпроизводных бензола, казалось целесообразным для разработки методов получения хлор- и бромполифтордифенилов использовать в качестве основы один арен – декафтордифенил. Так, по его реакции с EtMgBr с последующей обработкой бромом синтезированы соединения **2** и **3** [16]. При обработке декафтордифенила смесью триметилсилилхлорида и бензилтрибутиламмоний хлорида при 200°C получен октафтор-4,4'-дихлордифенил **4** [17].

В данной работе мы предлагаем альтернативный метод введения в декафтордифенил атомов хлора и брома, основой которого является осуществленная ранее термическая замена легко и селективно вводимой в полифторарен с помощью реакций нуклеофильного замещения тиольной группы на атомы брома и хлора. Реакции проводили в проточной среде с использованием Cl₂ и Br₂ при температурах 400 и 500°C соответственно, а также в ампулах при нагревании полифторарен-

тиолов с PCl₅ и Br₂ при более низкой температуре (~200°C) [18]. Предполагалось, что реакции протекают по радикальному механизму через промежуточное образование полифтораренсульфенилгалогенидов [18].

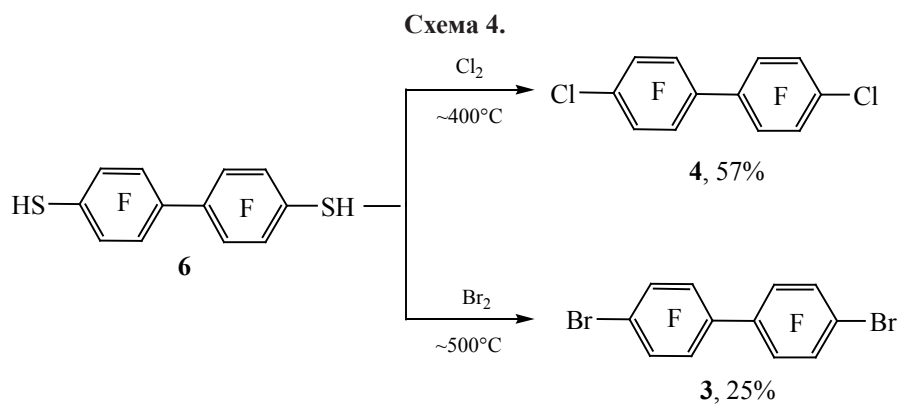
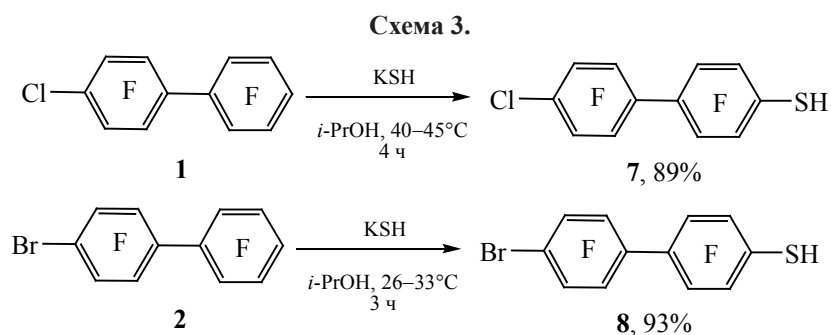
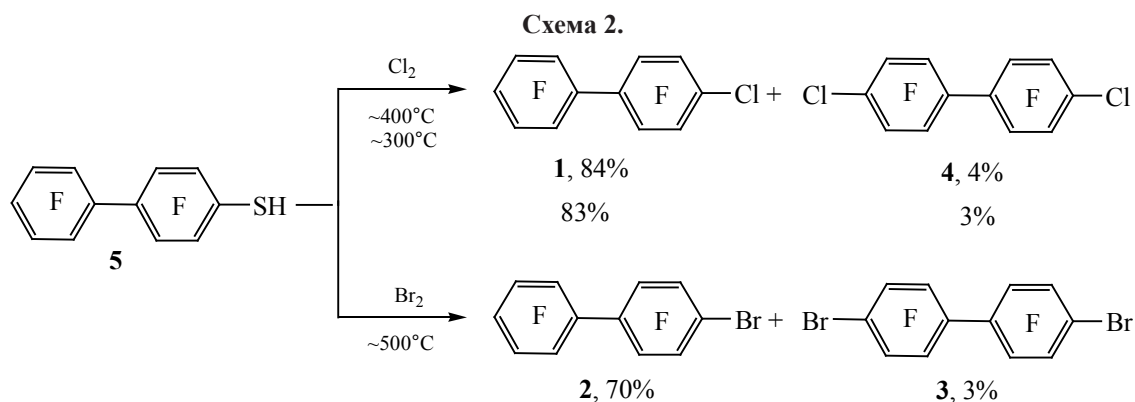
Исходные нафтордифенил-4-тиол **5** и октафтордифенил-4,4'-дитиол **6** были получены из декафтордифенила и KSH в этиленгликоле с высокими выходами (схема 1). Вхождение тиольной группы в положение 4 декафтордифенила и в положение 4' тиол **5** аналогично ориентации в реакциях нуклеофильного замещения в декафтордифениле при его взаимодействии с NH₃, NH₂NH₂ [3, 19, 20] с образованием соответствующих моно- и биспроизводных.

Нами показано, что при сопирилизе тиола **5** с хлором или бромом в проточной среде получают соединения **1** или **2** с хорошими выходами, аналогично методу, описанному в [18] (схема 2). При этом в качестве примеси образуются октафтор-4,4'-дихлордифенил **4** или его бромистый аналог **3** (схема 2). Снижение температуры реакции хлорирования до ~300°C не позволило исключить образование дихлорида **4**.

Взаимодействием соединений **1** и **2** с KSH с высокими выходами синтезированы октафтор-4'-хлордифенил-4-тиол **7** и 4'-бромоктафтордифенил-4-тиол **8** (схема 3). При этом использовались индивидуальные арены **1** и **2**, полученные по реакции тиола **5** с PCl₅ или Br₂ соответственно в ампуле при более мягких условиях.

Для введения двух атомов хлора или брома в положения 4 и 4' представлялось целесообразным использовать дитиол **6**, а также тиолы **7** и **8**. Действительно, при сопирилизе дитиола **6** с хлором при 400°C или бромом при 500°C в проточной среде образуются дихлор- и дибромпроизводные **4** и **3**, хотя и с более низким выходом (схема 4).

Заметное уменьшение выхода соединения **3** по сравнению с выходом соединения **4**, а также



аренов **1** и **2**, возможно, обусловлено снижением термической стабильности дитиола **6** при 500°C , а также понижением термической стабильности дибромпроизводного **3** по сравнению с монобромпроизводным **2**.

В этой связи, мы изучили возможность хлорирования и бромирования полифтордифенилтиолов в ампулах при более низкой температуре. Реакции проводили с использованием в качестве хлорирующего и бромлирующего реагентов PCl_5 и Br_2 . Показано, что при нагревании тиола **5** в ампулах

с PCl_5 или Br_2 получают соединения **1** либо **2** с высокими выходами и высокой чистотой (по данным ГХ). При этом, согласно данным ЯМР ^{19}F и ГХ, дифенилы **4** и **3** не образуются (схема 5). Аналогично, из дитиола **6** были получены соединения **4** и **3** (схема 6).

Взаимодействие тиола **7** с PCl_5 приводит к образованию арена **4**, а в реакции тиола **8** с Br_2 получен арен **3** (схема 7).

Данный метод введения атомов хлора и брома во фторированные дифенилы был использован и

Схема 5.

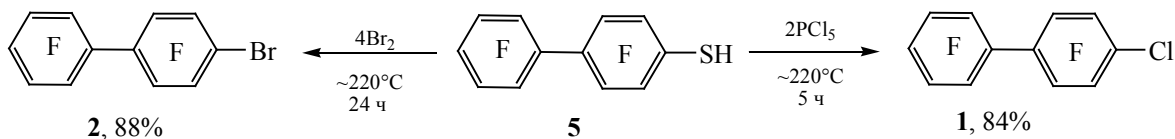


Схема 6.

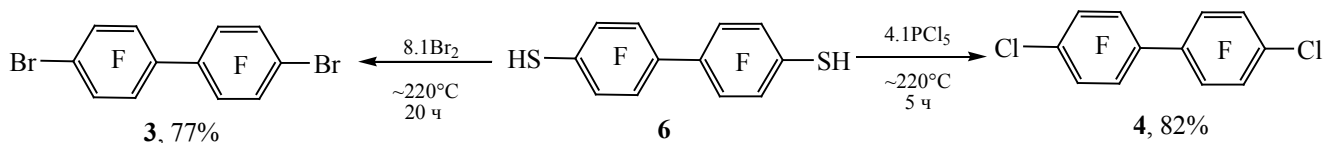


Схема 7.

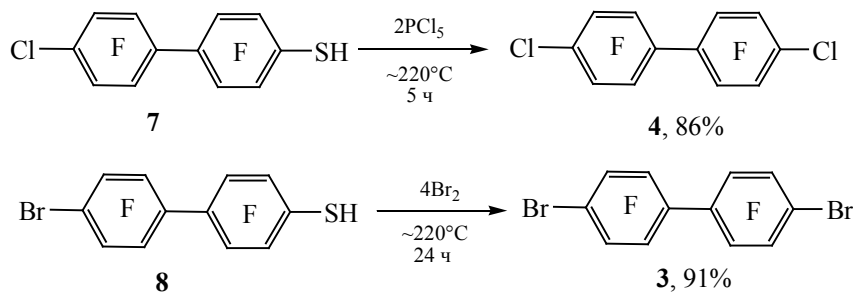


Схема 8.

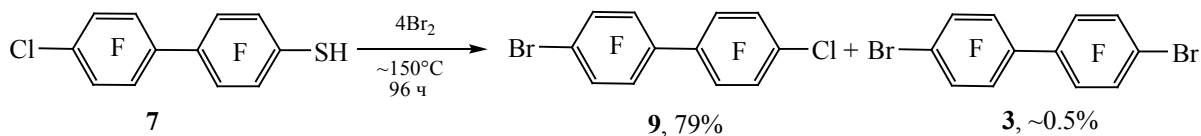
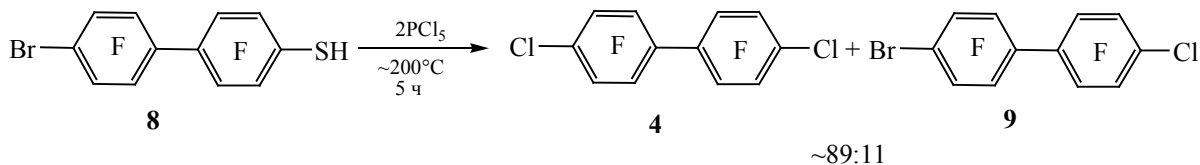


Схема 9.

Соотношение по данным ЯМР ^{19}F

для синтеза 4-бром-4'-хлороктафтордифенила **9**. Варьирование времени и температуры реакции тиола **7** с бромом позволило получить соединение **9**, при этом, согласно данным ЯМР ^{19}F и ГХ, образование арена **3** наблюдалось в очень незначительных количествах, вероятно как результат замены атома хлора на атом брома в соединении **9** (схема 8).

Ранее при фотобромировании *орто*-дихлорбензола происходило замещение атома хлора на бром гомолитическим путем [21, 22].

В реакции тиола **8** с PCl_5 при $\sim 200^\circ\text{C}$ в качестве основного продукта получено соединение **4** (схема 9).

Принимая во внимание образование арена **9**, мы полагаем, что в реакции тиола **8** с PCl_5 вначале

происходит замена тиольной группы на атом хлора, а затем атома брома в образующемся арена **9** замещается на атом хлора с образованием арена **4**, как основного продукта реакции.

Замена тиольной группы в соединениях **5–8** на атомы хлора и брома в реакциях в проточной среде и в ампулах, по-видимому, идет через промежуточное образование соответствующих сульфенилгалогенидов, которые реагируют с атомами хлора и брома, превращаясь соответственно в соединения **1–4**. Этот процесс аналогичен рассмотренному ранее в реакциях пентафторбензолтиола, декафтордифенилдисульфана, пентафторбензолсульфенилхлорида с Cl_2 , PCl_5 и SO_2Cl_2 [18]. Аналогичный механизм был предложен и для реакции пентафторбензолтиола, а также других полифтораренитиолов с Br_2 [18].

Превращение дитиола **6** в соединения **4** и **3** в реакциях с Cl_2 и Br_2 в проточной среде и в ампулах с PCl_5 и Br_2 при более низкой температуре, по-видимому, также происходит через промежуточное образование сульфенилгалогенидов. При этом возможно участие в процессах октафтордифенил-4,4'-биссульфенилхлорида и октафтордифенил-4,4'-биссульфенилбромида соответственно. Ранее было показано, что при смешении дитиола **6** с Cl_2 при комнатной температуре с высоким выходом получается октафтордифенил-4,4'-биссульфенилхлорид [23]. Атомы хлора и брома являются электрофильными радикалами, атакующими положения с более высокой электронной плотностью [24]. Таковыми в ароматическом кольце должны являться атомы углерода, соединенными с атомами серы SCl-группы (σ_1 0.40 [25]) и брома (σ_1 0.45 [26]), тогда как атом фтора имеет σ_1 0.52 [26]). При этом следует также иметь в виду и различие в величинах энергий связей C–F, C–Cl, C–Br и C–S (107–121, 81, 68 и 65 ккал/моль соответственно [26]). Образование в качестве основного продукта реакции тиола **8** с PCl_5 арена **4**, в отличие от превращения тиола **7** с Br_2 , согласуется с известной меньшей селективностью радикала Cl^\bullet по сравнению Br^\bullet [24], которая может приводить к замене атома брома на хлор в арена **9**, давая соединение **4**. Это подтверждают и результаты хлорирования *o*-, *m*- и *n*-бромтолуолов под действием SO_2Cl_2 в присутствии перекиси бензоила, приводящего к

замене атома брома на атом хлора. Процесс, по-видимому, идет по радикальному механизму [27].

Таким образом, нами разработан новый способ синтеза полифторированных дифенилов, содержащих атомы хлора и брома в положениях 4, 4 и 4' путем замещения тиольной группы в полифтордифенил-4-тиолах на атомы хлора и брома под действием Cl_2 , Br_2 в проточной среде или в ампулах в реакциях с PCl_5 , Br_2 . Впервые синтезирован 4-бром-4'-хлороктафтордифенил из октафтор-4'-хлордифенил-4-тиола и Br_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Bruker AV-300 (300 МГц ^1H) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборах Bruker AV-400 (100.6 МГц) и Bruker DRX500 (125.8 МГц) в CDCl_3 . Внутренний стандарт – CDCl_3 . Спектры ЯМР ^{19}F записаны на приборе Bruker AV-300 (282.4 МГц) в CDCl_3 . Внутренний стандарт – C_6F_6 . ИК и УФ спектры получены на приборах Bruker Vector 22 IR и Cary 5000 соответственно. Молекулярные массы и элементный состав определяли масс-спектрометрически на приборе DFS (энергия ионизации – 70 эВ) и на газовом время-пролетном хромато-масс-спектрометре высокого разрешения Agilent 7200 Accurate Mass Q-TOF GC/MS (электронная ионизация, 70 эВ, колонка HP-5MS, температура инжектора – 280°C, температурный режим: 2 мин при 50°C, нагрев со скоростью 10 град/мин до 280°C и выдерживание при 280°C в течение 10 мин). Хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) выполнена на хроматографе HP 5890 с масс-селективным детектором HP 5971 и хроматографе Agilent 6890N с хромато-масс-спектрометрической системой Agilent 5973N. Энергия ионизирующих электронов – 70 эВ. Капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм, покрытая пленкой сополимера HP-5 толщиной 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, скорость – 1 мл/мин, температура колонки – 50–280°C, температура источника ионов – 173°C. ГХ-Анализ проводили на газовом хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности и колонками 2 м × 4мм, твердый инертный носитель Chromosorb W-AW-DMCS, пропитанный жидкой фазой (диметилполисилоксан BC-1 либо диметилтрифторпропилполисилоксан СКТФТ-50) в количестве 15% от массы носителя. Расход гелия –

60 мл/мин. Температура испарителя – 280°C, детектора – 280°C, начальная температура колонки – 50°C (1 мин), нагрев со скоростью 10 град/мин до 280°C, затем изотерма до выхода всех компонентов пробы.

При отнесении сигналов атомов фтора в полифтордифенилах, содержащих группу SH и атом брома, использовали влияние этих заместителей на величины сдвигов *орто*-атомов фтора в пентафторбензолтиоле [27] и пентафторбромбензоле [28].

Раствор KSH в этиленгликоле получали пропуская сероводорода в раствор 2 моль КОН в 350 мл этиленгликоля до увеличения массы на ~64 г.

Нонафтордифенил-4-тиол (5). К раствору 100.21 г (0.3 моль) декафтордифенила в 360 мл изопропанола, нагретого до 46°C, при перемешивании прибавляли в течение 22 мин 160 мл раствора KSH в этиленгликоле (~4.3 моль/л), поддерживая температуру в реакторе не выше 60°C. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч, охлаждали до 28°C и выливали в смесь 600 мл конц. HCl и 500 г льда. Осадок отфильтровывали и сушили над CaCl₂. Масса сухого продукта 101.17 г. Содержание соединения **5** по данным ГХ – 99.0%. Выход 96%, т. пл. 105–107°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2600, 1659, 1645, 1529, 1510, 1487, 1477, 1427, 1363, 1259, 1126, 1024, 1014, 999, 914, 870, 723. УФ спектр (гексан), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 215 (3.81), 256 (4.34). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.90 с (SH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 102.3 т. д. т (²J_{CF} 18.6, J_{CF} 4.2, J_{CF} 2.5 Гц), 102.4 м, 115.7 т. т (²J_{CF} 21.0, J_{CF} ~1.3 Гц), 137.9 д. м (¹J_{CF} 252.7), 142.4 д. т. т (C^{4'}, ¹J_{CF} 257.6, ²J_{CF} 13.4, ³J_{CF} 5.1 Гц), 143.2 д. д. т (¹J_{CF} 245.0, ²J_{CF} 15.4, J_{CF} ~4.7 Гц), 144.1 д. д. т (¹J_{CF} 252.5, ²J_{CF} 15.2, J_{CF} ~4.6 Гц), 144.6 д. д. т (¹J_{CF} 252.1, ²J_{CF} ~11.7, J_{CF} ~6.7, J_{CF} 3.9 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F , м. д.: 1.2 м (F^{3',5'}), 11.4 т. т (F^{4'}, J_{F^{4'}F^{3'(5)}} 21.0, J_{F^{4'}F^{2'(6)}} 3.0 Гц), 23.5 м (2F), 24.4 м (2F), 25.2 м (F^{3,5}). Масс-спектр, *m/z*: 347.9647 [M]⁺. Найдено, %: С 41.32; Н 0.38; F 49.17; S 8.88. C₁₂H₂F₉S. Вычислено, %: 41.39; Н 0.29; F 49.11; S 9.21. *M* 347.9650.

Октафтордифенил-4,4'-дитиол (6). К раствору 5.02 г (15.0 ммоль) декафтордифенила, охлажденного до 5°C, в 35 мл ДМФА при перемешивании прибавляли в течение 10 мин 16 мл раствора KSH в этиленгликоле (~4.1 моль/л), поддерживая температуру в реакторе не выше 35°C. Реакцион-

ную смесь перемешивали 6 ч, поддерживая температуру 35–37°C, затем выливали в смесь 30 мл конц. HCl и 60 г льда. Осадок отфильтровывали и сушили над CaCl₂. Масса сухого продукта 4.95 г. Содержание соединения **6** по данным ГХ – 97.7%. Выход 89%, т. пл. 124–125°C (т. пл. 119–122°C [29]). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2604, 2578, 1641, 1489, 1470, 1441, 1242, 1020, 1007, 933, 903, 721. УФ спектр (гексан), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 266 (4.51). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.89 с (SH) Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 103.2 м, 115.2 т (²J_{CF} 21.0 Гц), 143.1 м (¹J_{CF} ~254.0 Гц), 144.1 м (¹J_{CF} ~253.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F , м. д.: 23.5 м, 24.8 м [23]. Масс-спектр, *m/z*: 361.9470 [M]⁺. Найдено, %: С 39.80; Н 0.60; F 41.96; S 17.60. C₁₂H₂F₈S₂. Вычислено, %: С 39.79; Н 0.56; F 41.96; S 17.70. *M* 361.9465.

Октафтор-4'-хлордифенил-4-тиол (7). К раствору 3.26 г (8.94 ммоль) соединения **1** в 8 мл изопропанола при ~22°C прибавляли в течение 10 мин 7 мл раствора KSH в этиленгликоле (~4.1 моль/л) при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 40–45°C и выливали в смесь 10 мл конц. HCl и 20 г льда. Осадок отфильтровывали и сушили над CaCl₂. Масса сухого продукта 3.01 г. Содержание соединения **7** по данным ГХ – 99.3%. Выход 89%, т. пл. 106–108°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2602, 1641, 1473, 1452, 1365, 1244, 1047, 1018, 978, 910, 721, 594, 432. УФ спектр (гексан), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 210 (4.19, плечо), 260 (4.42). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.88 с (SH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 102.7 т (²J_{CF} 18.5 Гц), 105.8 т (²J_{CF} 18.7 Гц), 114.5 т. т (²J_{CF} 19.0, ³J_{CF} 2.5 Гц), 115.7 т (²J_{CF} 20.9 Гц), 143.1 д. д. т (¹J_{CF} 245.3, ²J_{CF} 15.4, J_{CF} ~4.5 Гц), 143.2–143.5 м, 144.0 д. д. т (¹J_{CF} 252.7, ²J_{CF} 15.4, J_{CF} ~4.5 Гц), 145.2–145.5 м. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F , м. д.: 22.1 м (2F), 23.6 м (2F), 24.7 м (2F), 25.2 м (F^{3,5}). Масс-спектр, *m/z*: 363.9354 [M]⁺. Найдено, %: С 39.95; Н 0.15; Cl 9.66; F 41.95; S 8.76. C₁₂HClF₈S. Вычислено, %: С 39.53; Н 0.28; Cl 9.72; F 41.68; S 8.79. *M* 363.9352.

4'-Бромоктафтордифенил-4-тиол (8). К раствору 2.88 г (7.22 ммоль) соединения **2** в 10 мл изопропанола при перемешивании прибавляли в течение 15 мин 5.6 мл раствора KSH в этиленгликоле (~4.1 моль/л), поддерживая температуру в реакторе не выше 26°C. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при ~33°C, затем выливали в смесь 10 мл конц. HCl и 20 г льда. Осадок отфильтро-

вывали и сушили над CaCl_2 . Масса сухого продукта 2.77 г. Содержание соединения **8** по данным ГХ – 99.0%. Выход 93%, т. пл. 110–112°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2596, 1471, 1444, 1417, 1240, 1016, 976, 914, 889, 719. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 261 (4.47). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.90 с (SH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 102.3 т ($^2J_{\text{CF}}$ 22.4 Гц), 102.9 т ($^2J_{\text{CF}}$ 18.3 Гц), 106.6 т ($^2J_{\text{CF}}$ 18.5 Гц), 115.7 т ($^2J_{\text{CF}}$ 21 Гц), 143.2 д. д. т ($^1J_{\text{CF}}$ 245.0, $^2J_{\text{CF}}$ ~15.0, J_{CF} 4.6 Гц), 144.0 д. д. т ($^1J_{\text{CF}}$ 253.0, $^2J_{\text{CF}}$ 15.0, J_{CF} 4.5 Гц), 144.3 д. д. т ($^1J_{\text{CF}}$ 254.0, $^2J_{\text{CF}}$ 15.0, J_{CF} 4.5 Гц), 145.2 д. м ($^1J_{\text{CF}}$ ~249.5 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 23.6 м (2F), 25.1 м (2F), 25.2 м ($\text{F}^{3,5}$), 29.9 м ($\text{F}^{3',5'}$). Масс-спектр, m/z : 407.8852 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 35.56; Н 0.18; Вг 19.33; F 37.02; S 8.08. $\text{C}_{12}\text{HF}_8\text{SBg}$. Вычислено, %: С 35.23; Н 0.25; Вг 19.53; F 37.15; S 7.84. M 407.8849.

Общая методика хлорирования и бромирования в ампулах. В ампулу помещали полифторарентиол и порциями добавляли PCl_5 (для лучшего выделения газа ампулу подогревали) или Br_2 . По окончании выделения газов ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали. По окончании реакции ампулу охлаждали жидким азотом, вскрывали, содержимое переносили в колбу под слой воды со льдом (80–100 г). Затем в реакциях с PCl_5 смесь перемешивали 2 ч для гидролиза соединений фосфора, подщелачивали Na_2CO_3 , перемешивали еще 2 ч и перегоняли с паром. В реакциях с Br_2 избыток брома удаляли сульфитом натрия и реакционную массу перегоняли с паром. Продукты отделяли, сушили над CaCl_2 и анализировали методами ЯМР ^{19}F и ГХ.

Аналитические образцы соединений **1–4** и **9** были получены в реакциях хлорирования и бромирования в ампулах.

Из 2.24 г (6.43 ммоль) соединения **5** и 2.70 г (12.95 ммоль) PCl_5 (218–220°C, 5 ч) получили 1.96 г вещества с содержанием соединения **1** 98.3% (по данным ГХ).

Аналогично из 2.84 г (7.85 ммоль) тиола **6** и 6.60 г (31.65 ммоль) PCl_5 (~218–220°C, 5 ч) получили 2.39 г реакционной массы с содержанием продукта **4** 99.3% (по данным ГХ).

Из 2.01 г (5.51 ммоль) тиола **7** и 2.43 г (11.65 ммоль) PCl_5 (218–220°C, 5 ч) получили 1.75 г вещества с содержанием соединения **4** 99.2% (по данным ГХ).

В ампулу помещали 0.12 г (0.29 ммоль) тиола **8** и порциями добавляли 0.12 г (0.58 ммоль) PCl_5 . По окончании выделения газа ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали при ~220°C 5 ч. Затем ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое растворяли в ~2 мл CCl_4 и анализировали с помощью ЯМР ^{19}F и ГХ-МС. Реакционная смесь содержала соединения **4** и **9** в соотношении ~89:11 (по данным ЯМР ^{19}F).

Из 2.06 г (5.92 ммоль) тиола **5** и 3.95 г (24.72 ммоль) Br_2 (218–220°C, 24 ч) получили 2.09 г реакционной массы с содержанием соединения **2** 99.0% (по данным ГХ).

Аналогично из 2.58 г (7.13 ммоль) тиола **6** и 9.23 г (57.69 ммоль) Br_2 (~220°C, 20 ч) получили 2.53 г реакционной массы с содержанием соединения **3** 99.2% (по данным ГХ).

Из 2.37 г (5.79 ммоль) тиола **8** и 3.77 г (23.59 ммоль) Br_2 (218–220°C, 24 ч) получили 2.38 г реакционной массы с содержанием соединения **3** 99.1% (по данным ГХ).

Аналогично 2.49 г (6.83 ммоль) тиола **7** и 4.64 г (29.03 ммоль) Br_2 (148–150°C, 96 ч) получили 2.35 г реакционной массы с содержанием соединений **9** 94.7% и **3** 0.5% (по данным ГХ). Перекристаллизацией 1.89 г данной смеси из 6 мл метанола получено 1.55 г с содержанием соединения **9** 97.2% (по данным ГХ).

4-Бромоктафтор-4'-хлордифенил (9). Т. пл. 106–108°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1595, 1477, 1454, 1369, 1242, 1049, 1024, 995, 962, 899, 721, 590. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 244 (4.37). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 102.8 т. т ($^2J_{\text{CF}}$ 22.4, J_{CF} ~2.0 Гц), 105.4 уш. т ($^2J_{\text{CF}}$ ~18.5 Гц), 106.0 уш. т ($^2J_{\text{CF}}$ ~18.0 Гц), 115.0 т. т ($^2J_{\text{CF}}$ 18.9, J_{CF} ~3.0 Гц), 143.1–143.5 м, 145.1–145.5 м, 145.2 д. м ($^1J_{\text{CF}}$ ~249.5 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 22.7 м (2F), 24.6 м (2F), 25.1 м (2F), 30.6 м ($\text{F}^{3,5}$). Масс-спектр, m/z : 409.8734 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 35.20; Вг 19.43; Cl 8.83; F 37.05. $\text{C}_{12}\text{BrClF}_8$. Вычислено, %: С 35.03; Вг 19.42; Cl 8.62; F 36.94. M 409.8739.

Нонафтор-4-хлордифенил (1). Т. пл. 90–91°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1660, 1643, 1606, 1529, 1510, 1489, 1479, 1441, 1373, 1362, 1327, 1265, 1130, 1120, 1061, 1034, 1005, 970, 881, 725, 606, 453. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 236 (4.26), 270 (3.33). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 101.8

т. д. т ($^2J_{CF}$ 18.5, J_{CF} 4.3, J_{CF} 2.1 Гц), 105.0 т ($^2J_{CF}$ ~19.0 Гц), 115.0 т. т ($^2J_{CF}$ 19.0, J_{CF} 2.8 Гц), 137.9 д. м ($^1J_{CF}$ ~253.0 Гц), 142.6 д. т. т (C^4 , $^1J_{CF}$ 258.2, $^2J_{CF}$ 13.3, $^3J_{CF}$ 5.0 Гц), 143.2–143.6 м, 145.2–145.7 м. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 1.7 м ($F^{3',5'}$), 12.2 т. т ($F^{4'}$, $J_{F^4'F^{3'(5')}}$ 21.0, $J_{F^4'F^{2'(6')}}$ ~3.0 Гц), 22.5 м (2F), 24.6 м (2F), 24.7 м (2F) [30]. Масс-спектр, m/z : 349.9539 $[M]^+$. Найдено, %: С 40.96; Cl 10.12; F 48.79. $C_{12}ClF_9$. Вычислено, %: С 41.11; Cl 10.11; F 48.77. M 349.9537.

4-Бромнафтордифенил (2). Т. пл. 98–99°C (т. пл. 97–99°C [13], 97–98°C [15]). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1660, 1639, 1529, 1510, 1483, 1475, 1433, 1369, 1259, 1126, 1116, 1030, 999, 966, 841, 723. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 237 (4.25). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 102.0 т. д. т ($^2J_{CF}$ 18.3, J_{CF} 4.0, J_{CF} 2.5 Гц), 102.8 т. т ($^2J_{CF}$ 22.5, J_{CF} ~1.5 Гц), 105.8 т ($^2J_{CF}$ ~18.0 Гц), 137.8 д. м ($^1J_{CF}$ ~253.0 Гц), 142.7 д. т. т (C^4 , $^1J_{CF}$ 258.3, $^2J_{CF}$ 13.3, $^3J_{CF}$ 5.2 Гц), 144.3 д. м ($^1J_{CF}$ ~254.5 Гц), 144.3 д. м ($^1J_{CF}$ ~248.0 Гц), 144.5 д. м ($^1J_{CF}$ ~249.5 Гц) [16]. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 1.5 м ($F^{3',5'}$), 12.1 т. т ($F^{4'}$, $J_{F^4'F^{3'(5')}}$ 21.0, $J_{F^4'F^{2'(6')}}$ 3.0 Гц), 24.5 м (2F), 25.1 м (2F), 30.3 м ($F^{3',5'}$) [11, 15, 16]. Масс-спектр, m/z : 393.9034 $[M]^+$. Найдено, %: С 36.50; Br 20.17; F 43.07. $C_{12}F_9Br$. Вычислено, %: С 36.49; Br 20.23; F 43.29. M 393.9030.

4,4'-Дибромоктафтордифенил (3). Т. пл. 111–113°C (т. пл. 112–114°C [31]). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1633, 1591, 1493, 1470, 1448, 1421, 1367, 1238, 1022, 993, 960, 874, 866, 721, 621. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 246 (4.38). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 102.7 т ($^2J_{CF}$ 22.5 Гц), 106.2 м, 144.7 м, ($^1J_{CF}$ ~255.0 Гц), 145.2 м ($^1J_{CF}$ ~250.0 Гц) [16]. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 25.2 м ($F^{2,6,2',6'}$), 30.3 м ($F^{3,5,3',5'}$) [16]. Масс-спектр, m/z : 453.8234 $[M]^+$. Найдено, %: С 31.20; Br 34.93; F 33.08. $C_{12}F_8Br_2$. Вычислено, %: С 31.61; Br 35.05; F 33.34. M 453.8231.

Октафтор-4,4'-хлордифенил (4). Т. пл. 104–105°C (т. пл. 96–98°C [17]). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1641, 1601, 1578, 1497, 1477, 1458, 1371, 1346, 1309, 1248, 1053, 1026, 999, 991, 964, 918, 864, 723, 596 [17]. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 242 (4.29), 274 (3.47, плечо). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 105.3 м, 115.1 т ($^2J_{CF}$ ~19.0 Гц), 143.2–143.5 м, 145.2–145.6 м [17]. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 22.5 м, 24.8 м [17]. Масс-спектр, m/z : 365.9238 $[M]^+$. Найдено, %: С 39.25; Cl 19.36; F 41.50. $C_{12}Cl_2F_8$. Вычислено, %: С 39.27; Cl 19.32; F 41.41. M 365.9244.

Сопиролиз тиолов 5 и 6 с хлором и бромом в проточной среде (общая методика). Процесс проводили в кварцевой трубке размером 400 × 20 мм, нагреваемой в электрической трубчатой печи. Исходное соединение помещали в капельную воронку, присоединенную к реактору. Перед началом подачи систему предварительно продували аргоном. Тиолы расплавляли и подавали одновременно с током хлора. Скорость подачи хлора составляла 44–50 г/ч. По окончании прибавления исходного соединения в реактор подачу хлора прекращали. В реакциях с бромом подачу реагентов в реактор осуществляли из отдельных капельных воронок в токе аргона (~3 л/ч). Реакционные смеси собирали в приемники, охлаждаемые ледяной водой. В реакциях с бромом реакционную массу из охлажденных приемников обрабатывали раствором сульфита натрия для удаления избытка брома. Далее реакционную массу доводили до комнатной температуры, перегоняли с паром, дистиллят отделяли, сушили $CaCl_2$ и анализировали методами ЯМР ^{19}F и ГХ.

Соединение **1** получали действием хлора на тиол **5** при 400–405°C. Скорость подачи хлора ~44 г/ч. Время подачи реагентов – 6.3 мин. Из 4.60 г (13.22 ммоль) тиола **5** получено 4.19 г смеси с содержанием соединений **1** и **4** 92.5 и 6.2% соответственно (по данным ГХ).

Аналогично из 3.46 г (9.56 ммоль) тиола **5** при ~300°C (время подачи реагентов – 4.2 мин) получено 3.06 г смеси, содержащей соединения **1** и **4** 95.0 и 3.8% соответственно (по данным ГХ).

Соединение **4** получали действием хлора на тиол **6** при 400–405°C при скорости подачи хлора ~50 г/ч. Из 2.16 г (5.97 ммоль) тиола **6** (время подачи реагентов – 2.5 мин) получено 1.24 г смеси, содержащей 79.7% соединения **4** (по данным ГХ).

Соединение **2** получено действием брома на тиол **5** при 500–505°C. Из 3.43 г (9.85 ммоль) соединения **5** и 6.26 г (39.17 ммоль) Br_2 (время подачи реагентов – 4.1 мин) получили 3.07 г реакционной массы с содержанием соединений **2** и **3** 89.0 и 5.0% соответственно (по данным ГХ).

Аналогично из 1.28 г (3.54 ммоль) тиола **6** и 8.67 г (54.25 ммоль) Br_2 при 490–500°C (время подачи реагентов – 8.3 мин.) получили 0.45 г реакционной массы с содержанием соединения **3** 90.0% (по данным ГХ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Максимов Александр Михайлович, ORCID:
<http://orcid.org/0000-0002-3666-1199>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов А.С., Платонов В.Е.* // ЖОрХ. 2015. Том. 51. С. 1419; *Vinogradov A.S., Platonov V.E.* // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. P. 1388. doi 10.1134/S107042801510005X
2. *Brooke G.M., Chambers R.D., Heyes J., Musgrave W.K.R.* // J. Chem. Soc. 1964. P. 729. doi 10.1039/JR9640000729
3. *Якобсон Г.Г., Штейнгарц В.Д., Мирошников А.И., Ворожцов Н.Н.* // Докл. АН. СССР. 1964. Т. 159. № 5. С. 1109.
4. *Belf L.J., Buxton M.W., Tilney-Bassett J.F.* // Tetrahedron. 1967. Vol. 23. P. 4719. doi 10.1016/S0040-4020(01)92570-0
5. *Chambers R.D., Spring D.J.* // J. Chem. Soc. (C). 1968. P. 2394. doi 10.1039/J39680002394
6. *Chambers R.D.* Fluorine in Organic Chemistry. Oxford: Blackwell Publishing Ltd., 2004.
7. *Callender D.D., Coe P.L., Tatlow J.C.* // Tetrahedron. 1966. Vol. 22. N 2. P. 419. doi 10.1016/0040-4020(66)80006-6
8. *Ларионов С.В., Мячина Л.И., Шелудякова Л.А., Корольков Н.В., Рахманова М.И., Плюснин П.Е., Виноградов А.С., Карпов В.М., Платонов В.Е., Фадеева В.П.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 7. С. 1092; *Larionov S.V., Myachina L.I., Sheludyakova L.A., Korolkov I.V., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E., Vinogradov A.S., Karpov V.M., Platonov V.E., Fadeeva V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 7. P. 1617. doi 10.1134/S1070363215070075
9. *Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Vinogradov A.S., Karpov V.M., Platonov V.E., Fedin V.P.* // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. P. 3283. doi 10.1039/C7DT04566B
10. *Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Vinogradov A.S., Karpov V.M., Platonov V.E., Fedin V.P.* // J. Poros Mater. 2020. Vol. 27. P. 1773. doi 10.1007/s10934-020-00941-w
11. *Ivushkin V.A., Sazonov P.K., Artamkina G.A., Beletskaya I.P.* // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 597. N 1–2. P. 77. doi 10.1016/S0022-328X(99)00598-7
12. *Cohen S.C., Massey A.G.* // Chem. Commun. 1966. P. 457. doi 10.1039/C19660000457
13. *Cohen S.C., Fenton D.E., Shaw D., Massey A.G.* // J. Organomet. Chem. 1967. Vol. 8. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0022-328X(00)84697-5
14. *Filler R., Fiebig A.E., Pelister M.Y.* // J. Org. Chem. 1980. Vol. 45. N 7. P. 1290. doi 10.1021/jo01295a025
15. *Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Tokito S., Taga Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. N 8. P. 1832. doi 10.1021/ja994083z
16. *Rozhkov A.V., Eliseeva A.A., Baykov S.V., Galmés B., Frontera A., Kukushkin V.Yu.* // Cryst. Growth Design. 2020. Vol. 20. N 9. P. 5908. doi 10.1021/acs.cgd.0c00606
17. *Senaweera S., Weaver J.D.* // Chem. Commun. 2017. P. 7545. doi 10.1039/c7cc03996d
18. *Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салоутин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А.* // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 5. С. 425; *Politan-skaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Ya.V., Shchegolkov E.V., Saloutin V.I., Sokolov V.B., Aksinenko A.Yu., Nenajdenko V.G., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Muzalevskiy V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Tyutyunov A.A., Boiko V.E., Igumnov S.M., Dilman A.D., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Osipov S.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Prima D.O., Makarov A.G., Zibarev A.V., Trofimov B.A., Sobenina L.N., Belyaeva K.V., Sosnovskikh V.Y., Obydenov D.L., Usachev S.A.* // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. N 5. P. 425. doi 10.1070/RCR4871

19. *Holland D.G., Moore G.J., Tamborski C.* // *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29. № 6. P. 1562. doi 10.1021/jo01029a069
20. *Holland D.G., Moore G.J., Tamborski C.* // *Chem. Ind.* 1965. P.1376.
21. *Gouverneur P., Soumillion J.P.* // *Tetrahedron Lett.* 1976. Vol. 17. N 2. P.133. doi 10.1016/S0040-4039(00)93040-5
22. *Traynham J.G.* // *Tetrahedron Lett.* 1976. Vol. 17. N 26. P. 2213. doi 10.1016/00404039(76)80031-7
23. *Langille K., Peach M.E.* // *Canad. J. Chem.* 1970. Vol. 48. N 9. P. 1475. doi 10.1139/v70-241
24. *Марч Дж.* Органическая химия. М: Мир, 1987; *March J.* *Advanced Organic Chemistry.* New York: Wiley-Interscience Publication, 1985.
25. *Sheppard W.A., Taft R.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. Vol 94. N 6. P. 1919. doi 10.1021/ja00761a022
26. *Шеннард У., Шарпс К.* Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972; *Sheppard W.A., Sharts C.M.* *Organic Fluorine Chemistry.* New York: W.A. Benjamin, Inc., 1969.
27. *Goerner G.L., Nametz R.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. Vol 73. N 6. P. 2940. doi 10.1021/ja01150a509
28. *Neil R.J., Peach M.E.* // *J. Fluorine Chem.* 1971/72. Vol. 1. P. 257. doi 10.1016/S0022-1139(00)83223-6
29. *Пушкина Л.Н., Степанов А.П., Жуков В.С., Наумов А.Д.* // *ЖОрХ.* 1972. Т. 8. Вып. 3. С. 586.
30. *Pat. GB 1135773 (A).* 1968 // *C. A.* 1969. Vol. 70. P. 57415.
31. *Artamkina G.A., Sazonov P.K., Ivushkin V.A., Beletskaya I.P.* // *Chem. Eur. J.* 1998. Vol 4. N 7. P. 1169. doi 10.1002/(SICI)1521-3765(19980710)4:7<1169::AID-CHEM1169>3.0.CO;2-H
32. *Cohen S.C., Fenton D.E., Tomlinson A.J., Massey A.G.* // *J. Organomet. Chem.* 1966. Vol. 6. N 4. P. 301. doi 10.1016/S0022-328X(00)81508-9

Synthesis of Bromochloropolyfluorobiphenyls Containing Bromine and Chlorine Atoms at 4 and 4,4' Positions

P. V. Nikul'shin, A. M. Maksimov, and V. E. Platonov*

*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia
e-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Received May 13, 2021; revised May 13, 2021; accepted May 29, 2021

A new method was developed for the synthesis of 4-chlorononafluoro- and 4-bromononafluorobiphenyl in the reactions of nonafluorobiphenyl-4-thiol with Cl₂, PCl₅ and Br₂, 4,4'-dichlorooctafluorobiphenyl from octafluorobiphenyl-4,4'-dithiol, 4'-chlorooctafluorobiphenyl-4-thiol, Cl₂, PCl₅. For the first time, 4-bromo-4'-chlorooctafluorobiphenyl was synthesized from 4'-chlorooctafluorobiphenyl-4-thiol and Br₂. 4,4'-Dichlorooctafluorobiphenyl was mainly obtained from 4'-bromooctafluorobiphenyl-4-thiol and PCl₅.

Keywords: polyfluorobiphenyl-4-thiols, 4-chloro(bromo)nonafluorobiphenyls, 4,4'-dibromooctafluorobiphenyl, 4-bromo-4'-chlorooctafluorobiphenyl, 4,4'-dichlorooctafluorobiphenyl