

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.13+546.16

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
И α,γ -ДИХЛОРГИДРИНА ГЛИЦЕРИНА

Н. М. АРАКЕЛЯН и С. Е. ИСАБЕКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 XI 1970

Исследованы продукты электрохимического фторирования этиленгликоля и α,γ -дихлоргидрина глицерина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Нами выяснено, что при электрохимическом фторировании этиленгликоля в безводном фтористом водороде образуется фторангидрид трифторуксусной кислоты, а при фторировании α,γ -дихлоргидрина глицерина происходит расщепление С—С-связи и образуется смесь фторангидридов трифторуксусной и дифторхлоруксусной кислот. В обоих случаях в течение процесса выделяется также некоторое количество смеси низкокипящих фторхлоруглеродов-фреонов.

Экспериментальная часть

Электролитические ванны, примененные для фторирования этиленгликоля и α,γ -дихлоргидрина глицерина, имели конструкцию, подобную описанной ранее [1]. В качестве электродов использовались никелевые пластинки марки Н-1 с межэлектродным расстоянием 1,8 мм. Для этиленгликоля использовалась ванна емкостью 110 мл с полезной анодной поверхностью 2,7 дм², а для α,γ -дихлоргидрина глицерина—электролизер емкостью 400 мл с полезной анодной поверхностью 5,2 дм².

Процессы осуществлялись при напряжении на ваннах 4,7—6,0 в и температуре 15—18°. Остальные параметры электрофторирования (плотность тока, концентрация исходного вещества и т. д.) изменялись в зависимости от характера данного опыта.

Газообразные и низкокипящие жидкие продукты реакции в ходе процесса удалялись из ванны. Пройдя через обратный холодильник (для конденсации и возврата фтористого водорода в ванну) смесь продуктов поступала в ловушки с водой, где фторангидриды кислот гидролизировались в соответствующие кислоты, а фреоны конденсировались в ловушке, охлажденной смесью сухого льда и ацетона (—80°). Выделившиеся Н₂ и F₂O выпускались в атмосферу.

Водные растворы перфторкислот нейтрализовались углекислым натрием, выпаривались досуха, осадок экстрагировался абсолютным этанолом. После отгонки спирта получались натриевые соли перфторкислот. В случае α,γ -дихлоргидрина глицерина получается смесь натриевых солей трифторуксусной и дифторхлоруксусной кислот. Свободные кислоты получались действием избытка серной кислоты с последующим экстрагированием эфиром [2]. Фракционной перегонкой выделены и идентифицированы трифторуксусная и дифторхлоруксусная кислоты (т. кип. соответственно 71—72° и 118—121°). На выход полученных фторпродуктов влияют условия процесса.

В таблицах 1 и 2 приводятся данные, полученные в разных условиях фторирования органических соединений. Выходы по веществу рассчитаны для натриевых солей перфторкислот.

Таблица 1

Фторирование этиленгликоля. Концентрация исходного вещества 5% об., количество электричества 30 а/час

Плотность тока, а/дм ²	Количество продукта, г	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Количество фторуглеродов, г
1,5	2,5	22,9	11,1	0,6
2,0	3,0	27,5	14,0	0,6
2,8	2,2	20,1	10,2	0,3
3,5	1,0	11,9	6,0	0,4

Таблица 2

Фторирование α,γ -дихлоргидрина глицерина при постоянной плотности тока (2 а/дм²). Количество электричества для трех концентраций соответственно 17,5; 65,4 и 105,0 а/час

Концентр. исходного вещества, % об.	Количество продукта, г	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Количество фторхлоруглеродов, г
1,0	2,2	35,7	16,0	1,6
3,5	6,7	31,5	14,4	7,0
6,0	12,5	30,0	13,8	15,0

Выход по току вычислен, исходя из электрохимического эквивалента (q) и количества электричества, пропущенного в течение всего процесса фторирования.

$$q = \frac{M}{F \cdot n},$$

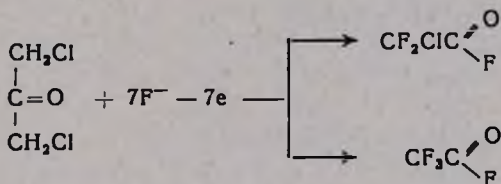
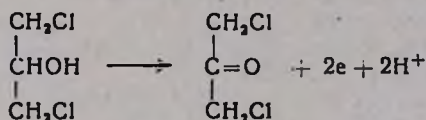
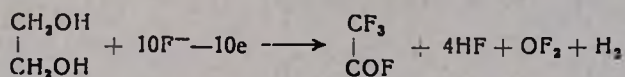
где M — молекулярный вес фторпродукта, F — число Фарадея, n — число электронов, участвующих в реакции.

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты элементного анализа, продуктами фторирования этиленгликоля и α, γ -дихлоргидрина глицерина являются фторангидриды трифторуксусной и дифторхлоруксусной кислот. Помимо основных фторпродуктов, получаются также фторуглероды с очень низкой температурой кипения. Это связано с деструктивными процессами, происходящими часто при электрохимическом фторировании органических соединений [3,4]. Из таблиц видно, что в зависимости от условий процесса и характера исходного соединения, количество деструкционных продуктов изменяется. Натриевые соли перфторкислот идентифицированы также методом ИКС; в спектрах исследуемых веществ обнаружены следующие области поглощения 1650—1685 ($C=O$), 1160—1230 ($C-F$), 771 cm^{-1} ($C-Cl$); $C-H$ -связи не обнаружено.

Хроматографическим методом выяснено, что из реакционной среды выделяется до 22 фторуглеродородов, строение которых не изучено.

В заключение можно привести реакции электрохимического фторирования этиленгликоля и α, γ -дихлоргидрина глицерина.



Сначала $\begin{array}{c} | \\ -C-O \\ | \end{array}$ α, γ -дихлоргидрина глицерина окисляется с отдачей двух электронов до $\begin{array}{c} | \\ C=O \\ | \end{array}$, а потом происходит фторирование с отдачей 7 электронов.

Էթիլենգլիկոլի եվ Գլիցերինի α , γ -դիբրոմիդի ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՄԻԱԿԱՆ ՖՏՈՐՈՒՄԸ

Ն. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Լ Ս. Ե. ԻՍԱԲԵԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Էթիլենգլիկոլի էլեկտրաքիմիական ֆտորման ժամանակ ստացվում է տրիֆտորքացախաթթվի ֆտորանհիդրիդ:

Գտնված է, որ հոսանքի խտության տարբեր տիրույթներում առավելագույն ելքը (27,5% ըստ նյութի և 14,0% ըստ հոսանքի), ստացվում է 2 ա/դմ² հոսանքի խտության պայմաններում:

Ուսումնասիրված է գլիցերինի α , γ -դիբրոմիդի էլեկտրաքիմիական ֆտորման պրոցեսն էլեկտրոլիզի տարբեր պայմաններում: Ստացված արդյունքները վերաբերում են այն մասին, որ գլիցերինի α , γ -դիբրոմիդի էլեկտրաքիմիական ֆտորման ժամանակ ստացվում են տրիֆտորքացախաթթվի և դիֆտորբրոմաքաղցախաթթվի ֆտորանհիդրիդներ:

Գտնված է 2 ա/դմ² հոսանքի խտության պայմաններում ելանյութի օպտիմալ կոնցենտրացիան (1%), որի դեպքում ստացվում է առավելագույն ելքը (ըստ նյութի 35,7%, ըստ հոսանքի 16,3%):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Бердон, Дж. Тэтлоу, Усп. хим. фтора, ИЛ, Москва-Ленинград, 1964, стр. 475.
2. Т. Неппе, J. Am. Chem. Soc., 69, 1820 (1947).
3. Дж. Бердон, Дж. Тэтлоу, Усп. хим. фтора, ИЛ, Москва-Ленинград, 1964, стр. 472—520.
4. Пат. США 2,717,871, 1955; [С. А. 49, 15572 (1955)].