

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ α -МОНОХЛОРГИДРИНА ГЛИЦЕРИНА

Э. А. АЙКАЗЯН, Н. М. АРАКЕЛЯН и С. Е. ИСАБЕКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 16 III 1971

Изучено электрохимическое фторирование α -монохлоргидрина глицерина. Показано, что при определенных условиях электролиза основным продуктом реакции является фторангидрид β -монохлортетрафторпропионовой кислоты.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

При электрохимическом фторировании хлорпроизводных углеводородов в безводном фтористом водороде наряду с продуктами полного фторирования исходного вещества часто с удовлетворительными выходами получают хлориды фторуглеродов, что свидетельствует о предпочтительном (по сравнению с атомом хлора) замещении водорода на атом фтора [1].

В этом аспекте представляется интересным изучение электрохимического фторирования хлоргидринов. Можно ожидать, что в этом случае, при определенных условиях будут получаться хлорпроизводные фторангидридов перфторкарбонных кислот, так как при электрофторировании спиртов получают фторангидриды соответствующих перфторкарбонных кислот [2].

Нами было показано, что в качестве основных продуктов электрофторирования этиленхлоргидрина получают фторангидриды дифторхлор- и трифторуксусной кислот, соотношение которых в смеси зависит от условий электролиза [3].

В настоящей работе изучается электрохимическое фторирование α -монохлоргидрина глицерина в безводном фтористом водороде.

Опыты проводились в изготовленном из фторопласта-4 цилиндрическом электролизере емкостью в 1110 мл, снабженном обратным холодильником. Пакет электродов с чередующимися анодом и катодом был изготовлен из никелевых пластин марки Н-1. Общая рабочая поверхность анодов составляла 2,7 дм², расстояние между электродами 1,8 мм. Конденсированный в электролизере фтористый водород предварительно обезвоживался электролизом при разности потенциалов на электродах от 5 до 5,5 в. Процесс обезвоживания прекращался, когда плотность тока при указанных потенциалах падала до 0,5 а/дм². После сушки фтористого водорода в электролизере добавлялся α -монохлоргидрин глицерина и про-

водилось электрофторирование при различных плотностях тока. Температура электролита в большинстве опытов поддерживалась при 10—12° после того, как было установлено, что в интервале от 0 до 15° выход продукта по веществу мало зависит от температуры.

Температура обратного холодильника поддерживалась —12°, которая вполне достаточна для эффективной конденсации и возврата фтористого водорода в электролизер. Продукты же электролиза, состоящие в основном из фторангидрида β-монохлортетрафторпропионовой кислоты, различных фреонов и фторанов, свободно проходили через обратный холодильник. Фторангидрид β-монохлортетрафторпропионовой кислоты улавливался в сосудах с водой, где он превращался в кислоту, а после соответствующей обработки [4] выделялся в виде натриевой соли. Фреоны и фтораны улавливались в стеклянных сосудах при температуре сухого льда.

Данные элементного анализа соли, полученной в наиболее типичных опытах (в %): С 17,5; Cl 17,1; F 35,0. Вычислено для натриевой соли β-монохлортетрафторпропионовой кислоты (C₃ClF₄O₂Na): С 17,8; Cl 17,5; F 37,5%. В ИК спектре обнаружены характерные частоты поглощения: 757 для С—Cl; 1168 — 1232 см⁻¹ для С—О и С—F; поглощение в области С—Н отсутствовало.

По хроматографическим данным, низкокипящие продукты представляли собой смесь двух фреонов, строение которых нами не изучалось.

Таким образом, единственным продуктом электрофторирования α-монохлоргидрина глицерина, имеющим одинаковое с исходным продуктом число атомов углерода, является фторангидрид β-монохлортетрафторпропионовой кислоты. Продукты частичного фторирования не были обнаружены.

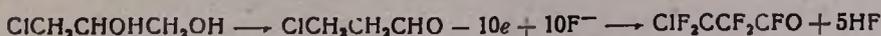
В табл. 1 и 2 приведены данные, отображающие зависимость выхода по веществу и по току натриевой соли β-монохлортетрафторпропионовой кислоты от плотности тока и концентрации исходного вещества в электролите.

Таблица 1
Электрофторирование α-монохлоргидрина
глицерина при концентрации 2,5% и количестве
электричества 6,7 а·час

Плотность тока, а/дм ²	Выход C ₃ F ₄ ClCOONa		
	г	%	
		по веществу	по току
1,5	1,0	20,8	20,8
2,0	0,7	14,6	14,5
2,5	0,5	10,4	10,0
3,5	0,5	10,4	10,0

При увеличении концентрации α -монохлоргидрина глицерина во фтористом водороде до 7,5% выходы по веществу и по току значительно снижаются и составляют 5,8 и 4,0%, соответственно.

Выход по току рассчитан на основании следующей реакции:



Предполагается, что в среде исходного безводного фтористого водорода, являющегося сильным водоотнимающим агентом, α -монохлоргидрин глицерина превращается в β -монохлорпропионовый альдегид.

Таблица 2
Электрофторирование α -монохлоргидрина глицерина при концентрации 5% и количестве электричества 24 а·час

Плотность тока, $\text{a}/\text{дм}^2$	Выход $\text{C}_2\text{F}_4\text{ClCOONa}$		
	z	%	
		по веществу	по току
1,5	1,4	15,5	7,7
2,0	2,1	27,0	12,1
2,8	1,7	18,8	9,4
3,5	1,6	17,7	8,8

Как видно из данных табл. 1 и 2, выходы продуктов по веществу и по току зависят от условий электрофторирования, причем для каждой концентрации исходного вещества существует оптимальная плотность тока—1,5 $\text{a}/\text{дм}^2$ для концентрации 2,5% и 2,0 $\text{a}/\text{дм}^2$ для концентрации 5%.

Исходя из вышесказанного, в изучаемом интервале параметров оптимальными условиями процесса электрохимического фторирования α -монохлоргидрина глицерина с получением натриевой соли β -монохлортetraфторпропионовой кислоты следует считать концентрацию исходного вещества 5%, плотность тока 2,0 $\text{a}/\text{дм}^2$, при которой выход по веществу составляет 27%, а также концентрацию исходного вещества 2,5%, плотность тока 1,5 $\text{a}/\text{дм}^2$, при которой выход по току составляет 20,8%.

ԳԼԻՑԵՐԻՆԻ α -ՄՈՆՈՔԼՈՐԶԻԿՐԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖՏՈՐԱՎՈՐՈՒՄ

է. Ա. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ, Ե. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Ե Ս. Ե. ԻՍԱԲԵՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Էլեկտրաքիմիական եղանակով սինթեզվել է β -մոնոքլորոտերաֆտորպրոպիոնական թթվի ֆտորանհիդրիդը, որը վեր է ածվել նույն թթվի նատրիումական աղի: Գլիցերինի α -մոնոքլորհիդրինի ռեակցիայի պայմանների ուսումնասիրությունը հնարավորություն է տվել մշակելու պրոցեսի օպտիմալ պայման-

ներ՝ ելանյութի կոնցենտրացիան էլեկտրալիտում— 5%, հոսանքի խտությունը— 2 ա/դմ², էլեկտրալիտի ջերմաստիճանը 10—12°, որոնց դեպքում β-մոնոքլորտետրաֆտորպրոպիոնական թթվի նատրիումական աղի ելքը կազմում է 27% ըստ նյութի:

ELECTROCHEMICAL FLUORINATION OF α-MONOCHLOROHYDRIN OF GLYCEROL IN ANHYDROUS HYDROGEN FLUORIDE

E. A. HAICAZIAN, N. M. ARAKELIAN and S. E. ISABEKIAN

Fluoroanhydride of β-monochlorotetrafluoropropionic acid has been synthesized by electrolysis of α-monochlorohidryn of glycerine in anhydrous hydrogen fluoride. The maximum yield of 27% is obtained from a solution containing 5% of the substance at 10—12°C with current density equal to 2 a/dm².

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Бертон, Дж. Тэтлоу, Усп. хим. фтора, М., 1964 стр. 485.
2. S. Nagase, R. Kojima, Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 1397 (1961); S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 29 (1963).
3. Авт. свид. 329165 бюлл. изобр. № 7 (1972).
4. A. L. Henne, P. W. Trott, J. Am. Chem. Soc., 69, 1820 (1947).