

УДК 544.522.15, 544.526.5

Фотокаталитическое монофторирование неактивных $C(sp^3)$ –Н-связей N-фторбензолсульфимидом с участием декавольфрабат-аниона и влияние добавок воды на протекание таких процессов

А. В. Козицкий, Я. В. Панасюк, А. М. Мишура

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: kozytskiy@ukr.net

Показана возможность эффективного фотокаталитического монофторирования неактивных $C(sp^3)$ –Н-связей алифатических аминов, кетонов и спиртов под действием декавольфрабат-аниона и N-фторбензолсульфимида. Установлено, что присутствие воды способствует не только увеличению выхода соответствующих фторпроизводных, но и может влиять на селективность протекания таких процессов. Методом циклической вольтамперометрии показано, что одним из факторов, определяющих прототирующее влияние воды, является увеличение абсолютных значений редокс-потенциалов окисления двух- и одноэлектронно-восстановленных форм декавольфрабат-аниона.

Ключевые слова: фторредокс-катализ, фторирование, декавольфрабат-анион.

Получение монофторпроизводных органических соединений привлекает внимание многих исследователей, работающих в области органической и медицинской химии [1]. Такой интерес обусловлен тем, что замена одного или нескольких атомов водорода в органической молекуле на фтор существенным образом влияет на метаболическую стабильность препарата, его фармакокинетику, эффективность взаимодействия с компонентами крови, выведение из организма и т. п. [2]. В то же время получение таких соединений, особенно содержащих связь $C(sp^3)$ –F, является нетривиальной задачей и осуществляется последовательным проведением нескольких стадий с использованием относительно жестких экспериментальных условий и токсичных реагентов [2, 3]. Последнее обстоятельство стимулировало интерес исследователей к разработке новых химических, в том числе каталитических, методов активации и последующего фторирования $C(sp^3)$ –Н-связей с использованием коммерчески доступных, безопасных и удобных в работе источников фтора, в частности соединений, содержащих связь N–F [1, 4]. Фотокаталитические (ФК) методы уже зарекомендовали себя как перспективную альтернативу традиционным методам активации $C(sp^3)$ –Н-связей с образованием ценных органических производных [1, 5—7]. Наи-

более эффективными и показательными ФК-подходами к получению монофторпроизводных алифатических соединений на сегодня остаются реакции с участием N-фторбензолсульфимида (NFSI) [8, 9] и 1-хлорметил-4-фтор-1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октанбис(тетрафторбората) (Selectfluor[®]) [10, 11]. Применение того или иного фторирующего агента на практике требует использования различных фотокатализаторов. В частности, наиболее активным фотокатализатором при фторировании с помощью NFSI оказался декавольфрабат-анион (ДВА) $W_{10}O_{32}^{4-}$ в виде солей с неорганическими или органическими катионами [7—9]. Так, ДВА успешно использовали для монофторирования каркасных природных соединений [8], аминокислот [8, 12], бензильных CH_2 -групп в составе ароматических соединений [9]. Одним из успешных примеров использования данного ФК-метода на сегодня является препаративное получение метилового эфира γ -фторлейцина для последующего синтеза препарата оданакатиба — ингибитора фермента катепсина К, участвующего в процессах резорбции костей [12]. В работе [12] отмечено существенное влияние воды в составе реакционных смесей на протекание таких процессов, что авторы, в частности, связывают с увеличением растворимости исходного метилового эфира лейцина в присутствии

воды, который использовали в виде соли серной кислоты.

В настоящей работе нами изучена возможность фотокаталитического фторирования алифатических аминов, кетонов и спиртов с получением коммерчески ценных монофторированных продуктов, а также предпринята попытка более детального исследования эффекта влияния воды на протекание указанных процессов в присутствии декавольфрамата тетра-*n*-бутиламмония.

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы производства «Aldrich», «Fluka» и «Химлаборреактив» без дополнительной очистки. Ацетонитрил перед использованием сушили над P_2O_5 , перегоняли и определяли по методу Фишера содержание воды, которое составляло 0,008 % мас. ($3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Трифторацетаты циклопентиламина и изобутиламина получали путем взаимодействия соответствующих аминов (1 экв) и трифторуксусной кислоты (1,1 экв) в этилацетате с последующим упариванием растворителя на ротормном испарителе. Спектр ЯМР 1H трифторацетат циклопентиламина (500 МГц, $DMCO-d_6$, δ , м. д.): 8,00 (с, 3H), 3,47 (м, 1H), 1,89 (м, 2H), 1,69 (м, 2H), 1,53 (м, 4H). Спектр ЯМР 1H трифторацетат изобутиламина (500 МГц, $DMCO-d_6$, δ , м. д.): 8,03 (с, 3H), 2,63 (м, 2H), 1,85 (м, 1H), 0,91 (д, $J = 6,8$ Гц, 6H).

Циклобутиловый эфир бензойной кислоты получали путем взаимодействия циклобутанола (1 экв) и хлористого бензоила (1,1 экв) в присутствии триэтиламина (1,1 экв) в CH_2Cl_2 при перемешивании на протяжении 2 ч. После этого хлористый метилен упаривали на ротормном испарителе, добавляли насыщенный водный раствор бикарбоната натрия и экстрагировали этилацетатом с последующим упариванием и сушкой полученного маслоподобного вещества. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м. д.): 8,02 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7,51 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7,41 (т, $J = 7,6$ Гц, 2H), 5,20 (м, 1H), 2,44 (м, 2H), 2,19 (м, 2H), 1,84 (м, 2H), 1,68 (м, 2H).

Декавольфрамат тетра-*n*-бутиламмония (tetra-*n*-butylammonium decatungstate (TBADT)) получали по известной методике [13] путем взаимодействия горячего кислого раствора Na_2WO_4 с раствором тетра-*n*-бутиламмоний бромидом. С использованием известного значения коэффициента экстинкции ($\epsilon^{323} = 1,35 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) [13] была определена чистота полученного в работе декавольфрамата, которая составила ≥ 98 %. Для проведения типичной процедуры фторирования субстрат (0,1 моль/л), NFSI (0,2 моль/л) и TBADT ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) растворяли в ацетонитриле или смесях CH_3CN/H_2O (общий объем

0,8 мл) и помещали в ампулу для спектроскопии ЯМР ($d = 5$ мм). После удаления воздуха путем барботирования аргоном ампулу облучали светом компактной флуоресцентной лампы «черного» света (black light compact fluorescent lamp (BL CFL)) мощностью 40 Вт с длиной волны излучения 367 нм и интенсивностью 10 мВт/см 2 на протяжении 2—6 ч. После завершения облучения образцы подвергали контакту с воздухом и анализировали методом ЯМР ^{19}F с добавлением в отдельных случаях раствора трифторуксусной кислоты в $DMCO-d_6$ известной концентрации. При записи спектров ЯМР ^{19}F образцы насыщали 30° радиочастотным импульсом, а декаплинг на протонах осуществляли во время, предшествующее регистрации спада свободной индукции образца для устранения ядерного эффекта Оверхаузера между ядрами 1H — ^{19}F .

Электронные и инфракрасные спектры регистрировали на приборах «Specord UV Vis 210» и «Perkin Elmer Spectrum One».

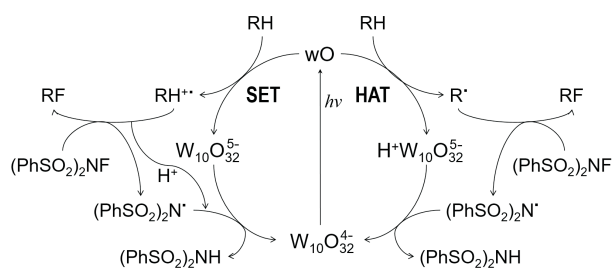
Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах «Bruker DRX» или «Bruker Avance III» с тактовой частотой на протонах 500 и 400 МГц соответственно.

Электрохимические исследования осуществляли с помощью потенциостата «Elins P8-S» с использованием трехэлектродной ячейки со стеклоглеродным рабочим электродом. Противозлектродом служил стеклоглеродный стержень. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Скорость развертки потенциала составляла 200 мВ/с. Перед измерениями растворы насыщали аргоном.

Результаты и обсуждение

В электронных спектрах TBADT в ацетонитриле присутствует характерная полоса с максимумом 323 нм, отвечающая электронному переходу $O \rightarrow W$ в декавольфрамат-анионе [13]. Применение TBADT в ФК-системах позволяет использовать недорогие и коммерчески доступные CFL-лампы с $\lambda \approx 367$ нм, так как для него характерен высокий коэффициент поглощения в данной области, а квантовый выход его возбужденной формы (последнюю принято обозначать wO) при облучении может составлять 0,5—0,6 [14].

Как установлено нами в результате проведенных исследований, облучение реакционных смесей, содержащих TBADT, NFSI и алифатический субстрат, приводит к образованию соответствующих фторпроизводных с достаточно высокими выходами (таблица). При этом наблюдается фторирование связей $C(sp^3)-H$, наиболее отдаленных от электроноакцепторных заместителей. Последнее обстоятельство может быть интерпретировано исходя из механизма данного процесса, представленного следующей схемой:



Предполагаемый механизм ФК-фторирования неактивных С–Н-связей в системе TBADT — NFSI — субстрат [15, 16].

ДВА в возбужденном состоянии (wO) является весьма сильным окислителем, стандартный редокс-потенциал которого, оцененный в работе [16], составляет 2,44 В отн. СКЭ. Согласно приведенной схеме в зависимости от условий процесса, а также природы фторируемых субстратов ДВА может выступать в качестве фотокатализатора фторирования как по пути переноса атома водорода (hydrogen atom transfer (HAT)), так и посредством селективного электронного переноса (selective electron transfer (SET)) [15–17]. В первом случае промежуточным продуктом процесса является соответствующий органический свободный радикал R^\bullet и восстановленная форма ДВА — $HW_{10}O_{32}^{5-}$ [15–17]. Механизм SET предполагает первоначальное одноэлектронное окисление фторируемого субстрата RH под действием возбужденной формы ДВА с образованием катион-радикала $RH^{+\bullet}$ с его последующим депротонированием и восстановленной формы ДВА $W_{10}O_{32}^{5-}$ [15–17]. Следует отметить, что в настоящее время в литературе отсутствуют однозначные доказательства протекания ФК-процессов фторирования с участием ДВА исключительно по механизму HAT, так как в процессе SET соответствующий катион-радикал может подвергаться быстрому депротонированию, образуя такой же свободный радикальный интермедиат, как и при HAT. Образующиеся по приведенным на схеме механизмам катион-радикалы $RH^{+\bullet}$ и свободные радикалы R^\bullet являются электронодефицитными частицами, обладающими наибольшей стабильностью при конфигурациях делокализации положительного заряда/неспаренного электрона вблизи групп с позитивным индуктивным и/или позитивным мезомерным эффектами [18], что позволяет объяснить наблюдаемое нами фторирование С–Н-связей, наиболее отдаленных от электроноакцепторных групп ($>C=O$, $\equiv C-O$ и $-NH_3^+$) в исследуемых нами органических субстратах.

Как видно из данных, представленных в таблице, эффективность процесса фторирования органических субстратов при использовании в качестве

фотокатализатора ДВА значительно увеличивается при переходе от ацетонитрила к его смесям с водой. Причем общая тенденция данного эффекта не зависит от природы исходного субстрата и является лишь более или менее выраженной для разных органических веществ. В частности, при проведении ФК-процесса с участием гидрохлорида изобутиламина (таблица, образец 1) увеличение содержания воды от 0 до 15 % об. приводит к возрастанию выхода 2-фторизобутиламина (таблица, образец 1а) от 57 до 92 %. Это происходит на фоне постоянного уменьшения выхода соответствующего хлорированного продукта (таблица, образец 1б) и практически 100 %-ной конверсии исходного субстрата. Принимая во внимание рассмотренный выше механизм данного ФК-процесса, можно предположить, что одним из факторов, определяющих такую тенденцию, может быть более эффективная гидратация хлорид-аниона при увеличении концентрации воды и уменьшение вероятности его взаимодействия с другими участниками процесса, в частности с возбужденной формой ДВА или свободно-радикальными интермедиатами. Важно отметить, что согласно данным спектроскопии ЯМР 1H фторирование изобутиламина в виде соли трифторуксусной кислоты (зависимость выхода продукта от содержания воды не представлена) позволяет получать соответствующий 2-фторизобутиламин со 100 % конверсией исходного субстрата без образования побочных продуктов.

Эффект увеличения выхода ФК-фторирования в присутствии воды наблюдается и для других использованных в настоящей работе субстратов, в частности трифторацетата циклопентиламина (таблица, образец 2), циклобутанола в виде эфира бензойной кислоты (таблица, образец 3), а также алифатических кетонов — циклопентанона (таблица, образец 4), циклогексанона (таблица, образец 5) и камфоры (таблица, образец 6). Отметим, что все исследованные в настоящей работе субстраты (за исключением камфоры) использованы в данном процессе фторирования впервые.

При детальном анализе спектров ЯМР ^{19}F продуктов изученных ФК-процессов нами обнаружено, что добавки воды могут влиять не только на выход, но и на селективность образования тех или иных продуктов, как это имеет место в случае фторирования циклогексанона и камфоры, т. е. субстратов, имеющих два и более реакционноспособных положения. Как видно из представленных на рис. 1, а данных, при фторировании циклогексанона суммарный выход фторированных продуктов возрастает за счет образования большего количества 3-фторциклогексанона (рис. 1, а, кривая 1), в то время как

Выход фторированных продуктов, полученных в ФК-системе ТВАДТ — NFSI — субстрат и влияние добавок воды на протекание этого процесса

Номер образца	Исходный субстрат	Основные продукты	Содержание H ₂ O, % об.	Общий выход фторированных продуктов, %
1	 <chem>CC(C)(C)N</chem> 1	 <chem>CC(C)(F)N</chem> 1a <chem>CC(C)(Cl)N</chem> 1b	0	—
			2	57 ^{1a} (43) ¹⁶
			5	65 ^{1a} (35) ¹⁶
			7	72 ^{1a} (28) ¹⁶
			10	83 ^{1a} (17) ¹⁶
			15	92 ^{1a} (8) ¹⁶
2	 <chem>C1CCCC1N</chem> 2	 <chem>C1CCCC1N</chem> 2a	2	30
			5	62
			10	71
			15	81
			0	4
3	 <chem>C1CCC1OC(=O)c2ccccc2</chem> 3	 <chem>C1CCC1OC(=O)c2ccccc2</chem> 3a	0	4
			2	7
			5	9
			10	13
			15	16
			0	31
4	 <chem>C1CCCC1=O</chem> 4	 <chem>C1CCCC1=O</chem> 4a	0	31
			2	34
			5	44
			7	43
			10	42
			15	48
5	 <chem>C1CCCCC1=O</chem> 5	 <chem>C1CCCCC1=O</chem> 5a <chem>C1CCCCC1=O</chem> 5b	0	52
			2	66
			5	63
			7	65
			10	64
			15	76
6	 <chem>CC1(C)C(C)(C)C(=O)C1</chem> 6	 <chem>CC1(C)C(C)(C)C(=O)C1</chem> 6a <chem>CC1(C)C(C)(C)C(=O)C1</chem> 6b	0	19
			2	35
			5	50
			7	59
			10	55
			15	54

Примечание. Время облучения для субстратов 1 и 2 составляло 3 ч, а для 3—6 — 6 ч. Спектр ЯМР ¹⁹F (δ, м. д.): −146,1 в CD₃CN/H₂O (1a), −169,0 и −171,8 в CD₃CN/H₂O (цис- и транс-изомеры 2a соответственно), −169,8 и −177,0 в CD₃CN/H₂O (цис- и транс-изомеры 3a соответственно [19]), −177,6 в CD₃CN/H₂O (4a), −176,5 и −185,5 в CD₃CN/H₂O (5a и 5b соответственно), −190,0, −163,2 и −139,6 в CD₃CN/H₂O (6a, 6б, 6в соответственно [8]).

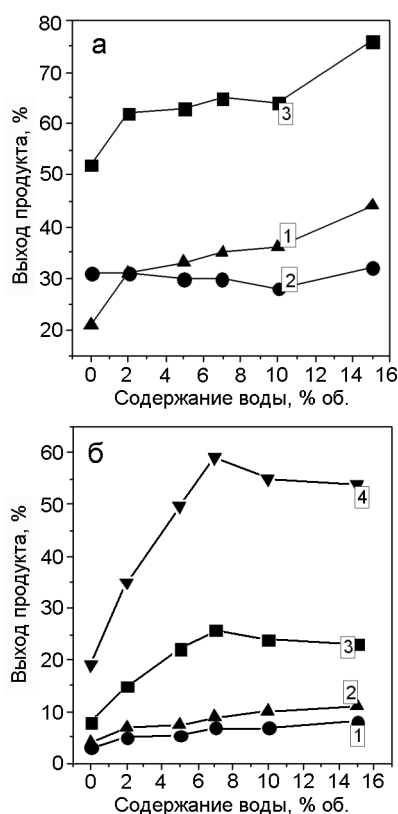


Рис. 1. Зависимость выхода монофторированных продуктов при фторировании циклогексанона (а) и камфоры (б) от содержания воды в реакционной смеси: а — 3-фторциклогексанон (1), 4-фторциклогексанон (2), суммарный выход (3); б — (экзо)-5-фторкамфора (1), (эндо)-5-фторкамфора (2), (экзо)-6-фторизокамфолон (3), суммарный выход (4).

конечное содержание 4-фторциклогексанона (рис. 1, а, кривая 2) остается практически неизменным.

Одной из причин наблюдаемых изменений может быть сольватирование карбонильной группы циклогексанона молекулами воды, что может приводить к изменению его электронных свойств. Подтверждением этому могут являться результаты квантовохимических расчетов [20—22], которые указывают на то, что протонирование атома кислорода карбонильной группы циклогексанона приводит к уменьшению абсолютного значения эффективного заряда на третьем атоме углерода и возрастанию его же на четвертом атоме углерода (рис. 2). Это может приводить к более выгодному отрыву атома водорода из третьего положения циклогексанона, что объясняет увеличение выхода соответствующего 3-фторпроизводного.

Изменение селективности ФК-процесса фторирования среди исследованных субстратов в присутствии добавок воды наблюдалось нами и в случае фторирования камфоры (рис. 1, б). Так, при уве-

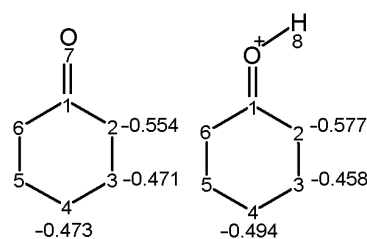


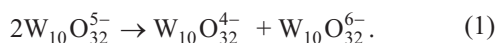
Рис. 2. Значения абсолютных зарядов на атомах углерода циклогексанона и его протонированной формы. Расчеты выполнены в программе Gaussian 09 [20] в приближении B3LYP/6-31+G* [21]. Значения зарядов рассчитаны методом NBO [22].

личении содержания воды в реакционной смеси от 0 до 15 % об. происходит незначительное увеличение выхода эндо- и экзо-изомеров 5-фторкамфоры (рис. 1, б, кривые 1 и 2 соответственно). В то же время общий выход продуктов возрастает главным образом за счет образования продукта перегруппировки камфоры — (экзо)-6-фторизокамфолон (рис. 1, б, кривая 3), что может быть следствием увеличения диэлектрической проницаемости растворителя при переходе от ацетонитрила к смесям $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, способствующей протеканию процессов структурной перегруппировки органических ионных и ион-радикальных интермедиатов [18]. Возможной причиной уменьшения общего выхода ФК-процесса при концентрациях воды выше 7 % об. может быть ограниченная растворимость камфоры в смесях $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$.

Как видно из приведенных выше данных, промотирующее влияние воды на процесс ФК-фторирования алифатических субстратов с участием ТВАДТ имеет место для целого ряда соединений, отличающихся химической природой, и, очевидно, носит универсальный характер. Реакционная способность того или иного соединения, помимо прочих факторов, зависит от особенностей взаимодействия последнего с молекулами воды (сольватация, частичный гидролиз и т. п.). Другими участниками рассматриваемого ФК-процесса, которые могут изменять свою реакционную способность в присутствии воды, являются фторирующий агент NFSI и фотокатализатор ТВАДТ. Как показано в работе [23], NFSI существенным образом не изменяет своих свойств при переходе от ацетонитрила к воде, в частности остается неизменной длина связи N–F (0,1437 нм), а энергия ее гомолитического разрыва несколько возрастает — от 63,1 до 63,5 ккал/моль.

Как видно из представленного на схеме механизма рассматриваемого процесса, регенерация фотокатализатора, которая происходит на его последней стадии, является важным фактором, влияющим на кинетику реакции в целом. В частности, взаимодей-

ствие радикала $(\text{PhSO}_2)_2\text{N}^*$ с восстановленной формой $\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$ (или $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$), очевидно, помимо прочих факторов, определяется редокс-свойствами последнего. Кроме того, интермедиатом ФК-процессов при участии ДВА согласно [16] может также быть его двухэлектронно-восстановленная форма, которая образуется в результате диссоциации $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$:



С целью установления возможного влияния воды на редокс-свойства ТВАДТ, а также его частично восстановленных форм методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) нами исследовано электрохимическое поведение ТВАДТ в ацетонитриле и смесях $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, а, ЦВА ТВАДТ характеризуется наличием катодных и анодных пиков, отвечающих процессам одно- и двухэлектронного восстановления и окисления соответственно [24]. Раздвоение максимумов пиков в диапазоне потенциалов от -800 до -1300 мВ отн. Ag/AgCl (рис. 3, а, кривые 2—4) может свидетельствовать об образовании трехэлектронно-восстановленной формы ДВА при прямом скане и ее окислении при обратном прохождении. Добавление воды в растворы ТВАДТ в ацетонитриле приводит к существенному изменению электрохимических свойств аниона $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$. В частности, наблюдается сдвиг катодного пика при -610 мВ отн. Ag/AgCl (рис. 3, а, кривая 1), отвечающего одноэлектронному восстановлению ДВА [24], в более позитивную область (-450 мВ отн. Ag/AgCl) при максимальном содержании воды (рис. 3, а, кривая б).

Важной особенностью электрохимического поведения ДВА при увеличении содержания воды являются сдвиги анодных пиков при -250 – 450 мВ и -850 – 1200 мВ отн. Ag/AgCl , отвечающих одноэлектронным процессам окисления $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$ и $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{6-}$ соответственно [24], в более отрицательную область потенциалов (рис. 3, б), что свидетельствует об увеличении их восстанавливающей способности.

Поскольку одно- и двухэлектронно-восстановленные формы ДВА ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$ и $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{6-}$ соответственно) являются в рассматриваемых процессах фторирования неактивными формами фотокатализатора, можно заключить, что в присутствии воды они подвергаются более быстрому регенерированию, что, в свою очередь, способствует более интенсивному протеканию процесса ФК-фторирования. Полученный результат находит свое подтверждение во всех представленных в настоящей работе реакциях и является

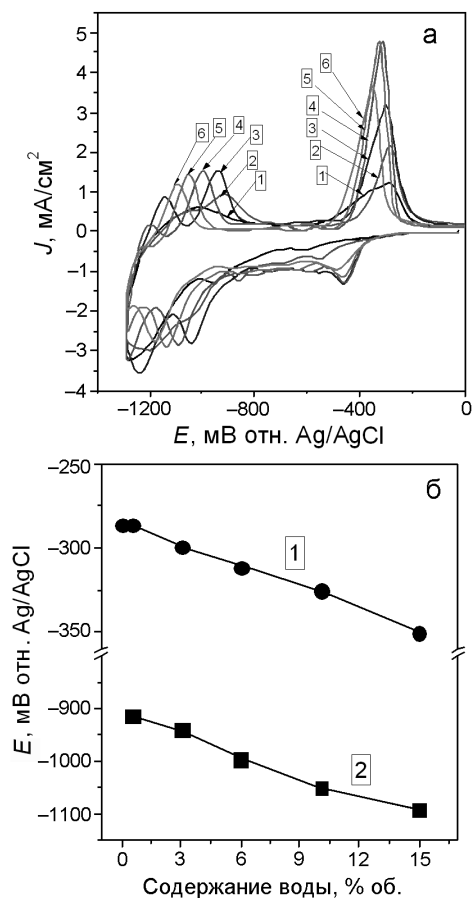


Рис. 3. а — Циклические вольтамперные зависимости ТВАДТ, зарегистрированные в ацетонитриле (1) и в смесях ацетонитрил/вода с содержанием воды 0,5 (2), 3 (3), 6 (4), 10 (5) и 15 % об. (6); б — зависимость положений анодных максимумов, отвечающих одноэлектронным процессам окисления $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$ (1) и $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{6-}$ (2), от содержания воды.

важным фактором, определяющим ФК-активность ТВАДТ.

Следует также отметить, что еще одной из причин, способствующих более эффективному фторированию неактивных С–Н-связей при возрастании содержания воды, может быть увеличение вероятности генерирования в растворе гидроксильных радикалов при взаимодействии воды с возбужденной формой ДВА [25]:



Согласно [25] гидроксильные радикалы способны отрывать атомы водорода от простых алифатических спиртов, ароматических соединений и т. п., в том числе, по-видимому, и от использованных нами исходных органических субстратов, что, в свою

очередь, может способствовать взаимодействию радикалов последних с фторирующим агентом.

Кроме того, молекулы воды могут также выступать основанием, способным к депротонированию катион-радикалов RH^+ , которые могут образовываться на начальном этапе реакции по механизму SET (схема). Такой процесс будет сдвигать равновесие реакции RH^+ с NFSI в сторону образования продукта фторирования и, следовательно, благоприятно сказываться на кинетике реакции в целом.

Таким образом, приведен целый ряд возможных факторов влияния воды на процесс ФК-фторирования изученных в настоящей работе органических субстратов, однако вклад каждого из них в обнаруженное повышение выходов целевых продуктов требует более детального исследования.

В результате проведенных исследований продемонстрировано влияние воды на протекание процессов фторирования неактивных $C(sp^3)$ -H-связей ряда органических субстратов при участии декавольфрамат-аниона. Обнаружено, что добавки воды способствуют увеличению выходов указанных процессов и в отдельных случаях существенным образом влияют на их селективность. Промотирующее влияние воды носит универсальный характер и связано, в частности, с более эффективной регенерацией неактивных одно- и двухэлектронно-восстановленных форм ДВА в присутствии H_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НАН Украины на реализацию проектов научно-исследовательских работ молодых ученых НАН Украины на 2017—2018 гг. (договор № 4М-18), а также при частичной финансовой поддержке целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» (проект № 24).

Литература

1. *Champagne P. A., Desroches J., Hamel J.-D. et al. // Chem. Rev. — 2015. — 115, N 17. — P. 9073—9174.*
2. *Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J. L. et al. // Chem. Rev. — 2014. — 114, N 4. — P. 2432—2506.*
3. *Esfahanizadeh M., Omid K., Kauffman J. et al. // Iran J. Pharm. Res. — 2014. — 13, N 1. — P. 115—126.*
4. *Chatalova-Sazepin C., Hemelaere R., Paquin J.-F., Sammis G. M. // Synthesis. — 2015. — 47, N 17. — P. 2554—2569.*
5. *Rehm T. H. // Chem. Eng. and Technol. — 2016. — 39, N 1. — P. 66—80.*
6. *Roslin S., Odell L. R. // Eur. J. Org. Chem. — 2017. — 2017, N 15. — P. 1993—2007.*
7. *Yi H., Zhang G., Wang H. et al. // Chem. Rev. — 2017. — 117, N 13. — P. 9016—9085.*
8. *Halperin S. D., Fan H., Chang S. et al. // Angew. Chem. — 2014. — 126, N 18. — P. 4778—4781.*
9. *Nodwell M. B., Bagai A., Halperin S. D. et al. // Chem. Commun. — 2015. — 51, N 59. — P. 11783—11786.*
10. *Kee W. C., Chin K. F., Wong M. W., Tan C.-H. // Chem. Commun. — 2014. — 50, N 60. — P. 8211—8214.*
11. *Xia J.-B., Zhu C., Chen C. // J. Amer. Chem. Soc. — 2013. — 135, N 46. — P. 17494—17500.*
12. *Halperin S. D., Kwon D., Holmes M. et al. // Org. Lett. — 2015. — 17, N 21. — P. 5200—5203.*
13. *Chemseddine A., Sanchez C., Livage J. et al. // Inorg. Chem. — 1984. — 23, N 17. — P. 2609—2613.*
14. *Tanielian C. // Coord. Chem. Rev. — 1998. — 178—180. — Pt 2. — P. 1165—1181.*
15. *Lykakis I. N., Evgenidou E., Orfanopoulos M. // Curr. Org. Chem. — 2012. — 16, N 20. — P. 2400—2414.*
16. *Waele V. D., Poizat O., Fagnoni M. et al. // ACS Catal. — 2016. — 6, N 10. — P. 7174—7182.*
17. *Texier I., Delaire J. A., Giannotti C. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2000. — 2, N 6. — P. 1205—1212.*
18. *Сайк П. Механизмы реакций в органической химии. — М.: Химия, 1991.*
19. *Franck D., Kniess T., Steinbach J. et al. // Bioorg. and Med. Chem. — 2013. — 21, N 3. — P. 643—652.*
20. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 09, Revision A.02., 2009.*
21. *Becke A. D. // J. Chem. Phys. — 1993. — 98, N 7. — P. 5648—5652.*
22. *Glendening E. D., Landis C. R., Weinhold F. // J. Comp. Chem. — 2013. — 34, N 16. — P. 1429—1437.*
23. *Rueda-Becerra M., Sazepin C. C., Leung J. C. T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — 134, N 9. — P. 4026—4029.*
24. *Yamase T., Takabayashi N., Kaji M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1984. — N 5. — P. 793—799.*
25. *Mylonas A., Hiskia A., Androulaki E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 1999. — 1, N 3. — P. 437—440.*

Поступила в редакцию 2 июля 2018 г.

В окончательном варианте 18 сентября 2018 г.

Фотокаталітичне монофторування неактивних C(sp³)-Н-зв'язків N-фторбензолсульфідом за участю декавольфрадат-аніона та вплив добавок води на перебіг таких процесів

A. V. Kozitskiy, Ya. V. Panasyuk, A. M. Mishura

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: kozytskiy@ukr.net

Показано можливість ефективного фотокаталітичного монофторування неактивних C(sp³)-Н-зв'язків алифатичних амінів, кетонів та спиртів під дією декавольфрадат-аніона та N-фторбензолсульфідом. Встановлено, що присутність води сприяє не лише збільшенню виходу відповідних фторпохідних, але й може впливати на селективність перебігу таких процесів. Методом циклічної вольтамперометрії показано, що одним з факторів, що визначає протуючий вплив води, є збільшення абсолютних значень редокс-потенціалів окиснення дво- та одноелектронно-відновлених форм декавольфрадат-аніона.

Ключові слова: фоторедокс-каталіз, фторування, декавольфрадат-аніон.

Photocatalytic Monofluorination of Unactivated C(sp³)-H Bonds by N-Fluorobenzenesulfimide in the Presence of Decatungstate Anion and the Effect of Water Additives on the Course of Such Processes

A. V. Kozitskiy, Ya. V. Panasyuk, A. M. Mishura

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: kozytskiy@ukr.net

The possibility of effective photocatalytic monofluorination of unactivated C(sp³)-H bonds of aliphatic amines, ketones, and alcohols in the presence of decatungstate anion and N-fluorobenzenesulfimide was shown. It was established that the presence of water contributes not only to an increase in the yields of the corresponding fluorine derivatives, but also may affect their selectivity of the course of such processes. Using the method of cyclic voltamperometry, it was shown that one of the factors determining the promoting effect of water is an increase in the absolute values of redox potentials of oxidation of two- and one-electron reduced forms of the decatungstate anion.

Key words: photoredox catalysis, fluorination, decatungstate anion.