

Поступило в редакцию: июнь 2016

УДК 542.97:547.464.6-38'161

Термическое разложение 2-гидроперфтор-3-метилкротоноата серебра

М.Г. Медведев^a, В.Ф. Черстков^a, Н.Д. Каграманов^a, А.А. Тютюнов^{ab}, С.М. Игумнов^{ab},
С.Р. Стерлин^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

^bЗАО НПО "Пим-Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

e-mail: sterlins@yandex.ru

Аннотация: Показано, что 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,5-бис(трифторметил)-2,4-гексадиен - основной продукт термолiza 2-гидроперфтор-3-метилкротоноата серебра - в условиях реакции подвергается прототропной изомеризации и дегидрофторированию с образованием смеси полинепредельных соединений.

Ключевые слова: 4,4,4-трифтор-3-(трифторметил)кротоноат серебра; 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,5-бис(трифторметил)-2,4-гексадиен; тетракис(трифторметил)бутатриен; 1,2-ди(перфторпен-2-ил)ацетилен.

Ранее, в ходе исследований по синтезу гем-бис(трифторметил)-замещенных олефинов и диенов, было показано, что 4,4,4-трифтор-3-(трифторметил)-2-бутеналь взаимодействует с гексафторпропилидентрифенилфосфораном, генерируемым *in situ*, с образованием 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,5-бис(трифторметил)-2,4-гексадиена (**1**) [1].

Известно, что разложение серебряных солей α,β -ненасыщенных кислот общей формулы $R_FCF=CFCO_2Ag$ ($R_F = i-C_3F_7$; *tert*- C_4F_9) (**2**) при 210-220°C приводит к образованию соответствующих α -диенов с выходами 80-85% [2]. Можно было ожидать, что термолiz серебряной соли 4,4,4-трифтор-3-(трифторметил)кротоновой кислоты (**3**) [3] окажется удобным препаративным методом получения диена **1**.

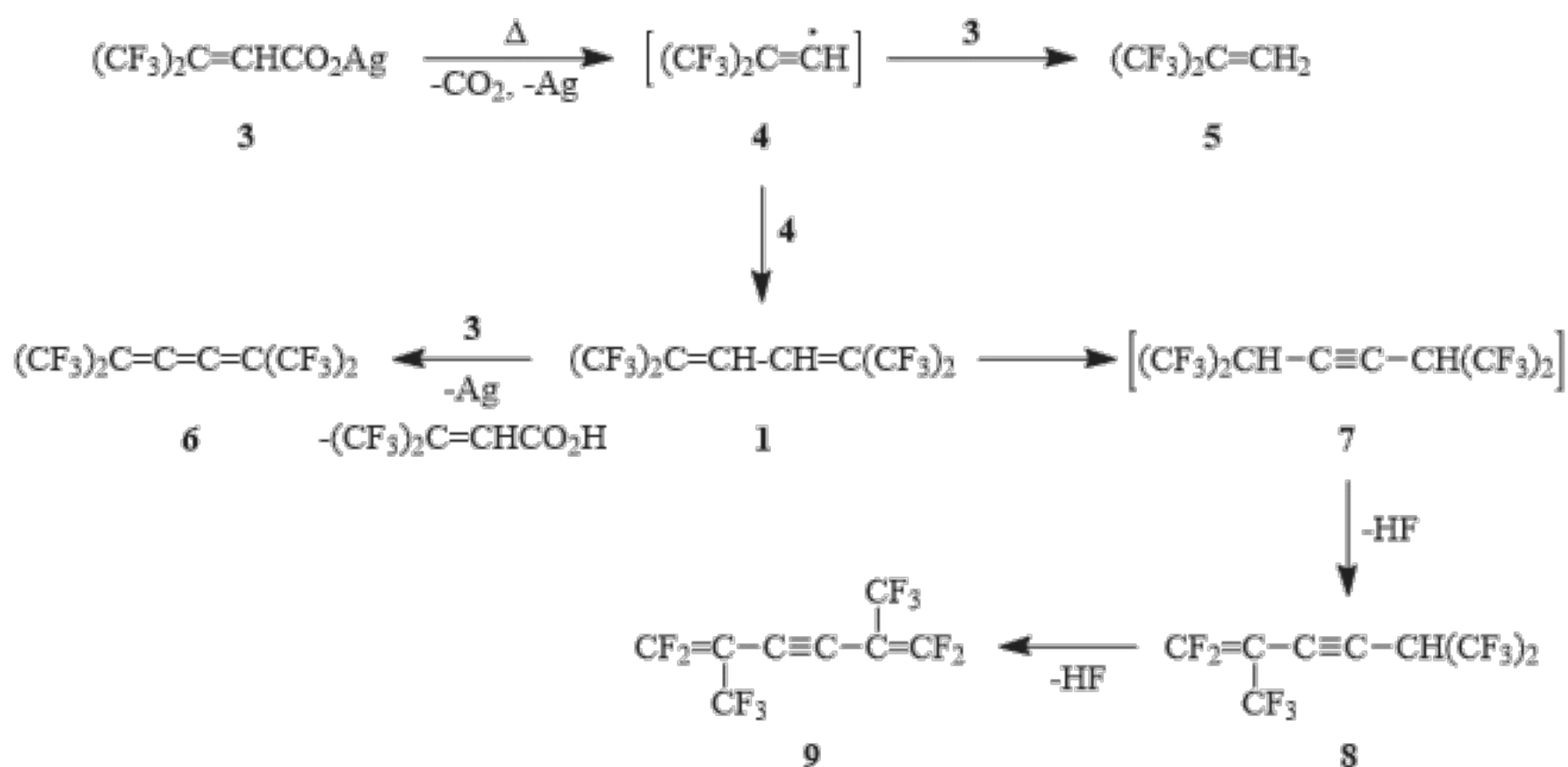
Оказалось, что термолiz соли **3** при 170-240°C/10-12 Торр приводит к образованию смеси продуктов, в которой, помимо ожидаемого диена **1**, присутствуют соединения **5**, **6**, **8**, **9**, строение которых предложено на основании данных хроматомасс-спектрологии. Сопоставление молекулярных ионов соединений **1**, **6**, **8**, **9** приводит к

очевидному выводу, что соединения **6-9** являются производными диена **1**, образующиеся в результате либо его окисления (бутатриен **6**) либо последовательного моно- и дидегидрофторирования (винилацетилен **8** и дивинилацетилен **9**).

Отсюда следует, что основным продуктом термического разложения соли **3** действительно является α -диен **1**, и сложный состав продуктов реакции определяется как окислением двух С-Н-связей в 2,3-положениях бутадиенового фрагмента молекулы под действием Ag^+ -ионов, так и прототропной миграцией атомов водорода с промежуточным образованием бис(гексафторизопропил)ацетилена **7** – предшественника ацетиленов **8-9**.

Движущей силой прототропной аллильной перегруппировки α -диена **1** скорее всего является высокая поляризация двойных связей под действием четырех CF_3 -групп в 1,4-положениях бутадиенового фрагмента. Квантово-химический расчет показывает, что энтальпия образования ацетилена **7** в результате прототропной изомеризации диена **1** составляет 14 кДж/моль. Если учесть, что декарбоксилирование кротоноата **3** начинается при 170°C, образование ацетилена **7** в качестве интермедиата представляется весьма вероятным.

Схема 1



Экспериментальная часть

Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (Trace GC ultra).

Квантово-химические расчеты были выполнены методом TPSSh/6-311++G(d, p) с помощью программного комплекса GAMESS-US на суперкомпьютере BlueGene/P факультета ВМиК МГУ [4, 5]. По данным расчетов энтальпия изомеризации диена **1** в ацетилен **7** составляет 14 кДж/моль. Скошенная конформация соединения **7** оказалась наиболее низкой по энергии.

Термолиз 2-гидроперфтор-3-метилкротоноата серебра (**3**).

К раствору 16 г (71 ммоль) гидрата 4,4,4-трифтор-3-(трифторметил)кротоновой

кислоты в 100 мл воды прибавили 3,76 г (35,5 ммоль) Na_2CO_3 , по окончании выделения CO_2 прибавили при перемешивании раствор 12,05 г (71 ммоль) AgNO_3 в 20 мл воды, выпавший осадок экстрагировали эфиром (5x100 мл), экстракт упарили, высушили при $100^\circ\text{C}/1\text{-}2$ Торр над P_2O_5 . Полученную соль **3** (19,2 г, 61 ммоль) нагревали при $170\text{-}240^\circ\text{C}/10\text{-}12$ Торр, собирая летучие продукты реакции в приемник (-78°C). По данным хроматомасс-спектрологии полученный дистиллят (8,2 г) на ~90% является смесью соединений **1** : **5** : **6** : **8** : **9** в примерном соотношении 10 : 5 : 5 : 1 : 3.

Выделить аналитически чистые образцы соединений **5-9** не удалось. Следует отметить, что ректификация продуктов реакции сопровождается интенсивным осмолением.

Масс-спектр **1** (M/Z, отнесение): $326[\text{M}]^+$; $307[\text{M-F}]^+$; $287[\text{M-H-2F}]^+$; $257[\text{M-CF}_3]^+$; $237[\text{C}_7\text{HF}_8]^+$; $219[\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_7]^+$; $207[\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_7]^+$; $191[\text{C}_8\text{F}_5]^+(100\%)$; $181[\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_5]^+$; $163[\text{C}_4\text{HF}_6]^+$; $113[\text{C}_3\text{HF}_4]^+$; $75[\text{C}_3\text{HF}_2]^+$; $69[\text{CF}_3]^+$ (ср. с данными работ [1, 8]).

Масс-спектр **5** (M/Z, отнесение): $164[\text{M}]^+$; $163[\text{M-H}]^+$; $145[\text{M-F}]^+(100\%)$; $113[\text{C}_3\text{HF}_4]^+$; $95[\text{M-CF}_3]^+$; $75[\text{C}_3\text{HF}_2]^+$; $69[\text{CF}_3]^+$.

Масс-спектр **6** (M/Z, отнесение): $324[\text{M}]^+$; $305[\text{M-F}]^+$; $286[\text{M-2F}]^+$; $267[\text{C}_8\text{F}_9]^+$; $255[\text{M-CF}_3]^+(100\%)$; $236[\text{C}_7\text{F}_8]^+$; $217[\text{C}_7\text{F}_7]^+$; $205[\text{C}_6\text{F}_7]^+$; $186[\text{C}_6\text{F}_6]^+$; $167[\text{C}_6\text{F}_5]^+$; $148[\text{C}_6\text{F}_4]^+$; $117[\text{C}_5\text{F}_3]^+$; $69[\text{CF}_3]^+$ (ср. с данными работ [6, 7]).

Масс-спектр **8** (M/Z, отнесение): $306[\text{M}]^+$; $287[\text{M-F}]^+$; $267[\text{C}_8\text{F}_9]^+$; $237[\text{M-CF}_3]^+$; $218[\text{C}_7\text{HF}_7]^+$; $199[\text{C}_7\text{HF}_6]^+$; $187[\text{C}_6\text{HF}_6]^+$; $168[\text{C}_6\text{HF}_5]^+(100\%)$; $148[\text{C}_6\text{F}_4]^+$; $137[\text{C}_5\text{HF}_4]^+$; $117[\text{C}_5\text{F}_3]^+$; $99[\text{C}_5\text{HF}_2]^+$; $93[\text{C}_3\text{F}_3]^+$; $75[\text{M-CF}_3]^+$; $69[\text{CF}_3]^+$.

Масс-спектр **9** (M/Z, отнесение): $286[\text{M}]^+(100\%)$; $267[\text{M-F}]^+$; $236[\text{C}_7\text{F}_8]^+$; $217[\text{C}_7\text{F}_7]^+$; $186[\text{C}_6\text{F}_6]^+$; $167[\text{C}_6\text{F}_5]^+$; $148[\text{C}_6\text{F}_4]^+$; $129[\text{C}_6\text{F}_3]^+$; $117[\text{C}_5\text{F}_3]^+$; $98[\text{C}_5\text{F}_2]^+$; $79[\text{C}_5\text{F}]^+$; $69[\text{CF}_3]^+$; $43[\text{C}_2\text{F}]^+$.

Список литературы

1. A. Haas, M. Lieb, J. Zwingenberger, *Liebigs Ann.*, **1995**, 2027-2035.
2. V.F. Cherstkov, M.V. Galakhov, E.I. Mysov, S.R. Sterlin, L.S. German, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem., sci.*, **1989**, 38, 1219-1223.
3. I.L. Knunyants, Ch'en Ch'ing-yun, N.P. Gambaryan, *Zh. VKhO im. Mendeleeva*, **1960**, 5, 112-113.
4. J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 146401.
5. M.S. Gordon, M.W. Schmidt in *Theory Appl. Comput. Chem.* (Eds.: G.E. Scuseria, C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim), Elsevier, Amsterdam, **2005**, 1167-1189.
6. P.A. Morken, D.J. Burton, *Synthesis*, **1994**, 969-972.
7. R.N. Warrener, E.E. Nunn, M.N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2639-2642.
8. T.P. Forshaw, A.E. Tipping, *J. Chem. Soc., C*, **1971**, 2404-2408.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. С.Р. Стерлиным