Синтез фторсодержащих эфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты

А.М. Сахаров, О.У. Смирнова, А.А. Ярош

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

e-mail: as@zelinsky.ru, yar@ioc.ac.ru

Реферат: *Синтезированы фторсодержащие сложные эфиры на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты, а также ее производных, и 1Н-2,3,4,5- октафторамилового спирта (спирт-теломер n-2). В качестве катализаторов этерификации применяли серную кислоту, тетрабутоксититан и бисульфат натрия. Контроль за реакцией осуществляли с помощью ЯМР-^{1}Н, ^{19}F и ^{13}С. Установлено, что при использовании тетрабутоксититана при 125°С происходит его частичная переэтерификация за счет замены бутокси-группы на 1-Н-октафторамилокси-группу. Наилучшие результаты получены при проведении реакции с использованием дихлорангидрида 2,5-фурандикарбоновой кислоты.*

Ключевые слова: *2,5-фурандикарбоновая кислота, 1-Н-тетрафторамиловый спирт, серная кислота, тетрабутоксититан, бисульфат натрия, дихлорангидрид 2,5-фурандикарбоновой кислоты, ЯМР-спектроскопия.*

Синтез фторсодержащих сложных эфиров обычно проводят, исходя из ангидридов, хлорангидридов, эфиров фторкарбоновых кислот и фторсодержащих спиртов. Реакцию проводят в условиях кислотного катализа, выход сложных эфиров достигает 73% [1,2]

В качестве алифатической карбоновой кислоты была применена 2,5- фурандикарбоновая кислота (ФДКК), которая является продуктом окисления 5- гидроксиметилфурфураля (5-HMF) – одного из основных синтонов современного органического синтеза. Для синтеза фторсодержащих эфиров предварительно был получен диметиловый эфир (ДМЭФДКК), при кипячении соответствующей кислоты с метанолом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора [2]. Выход целевого продукта составил 55%. Строение ДМЭФДКК подтверждено спектрами ЯМР-^{1}Н и ^{13}С, которые совпадают с литературными данными (схема 1):

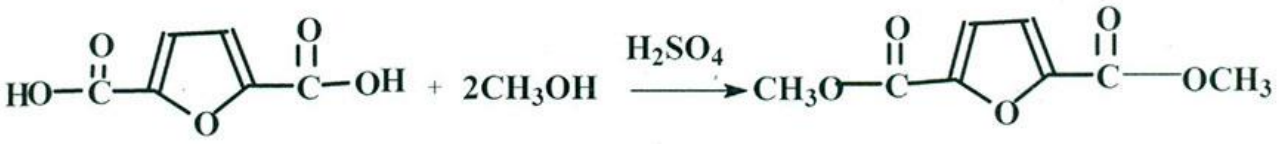

Схема 1

Исследовано несколько путей синтеза целевого соединения - фторсодержащих эфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты (схемы 2-5):

Реакцией переэтерификации ДМЭФДКК при его взаимодействии со спиртом- теломером

n-2 (схема 2):

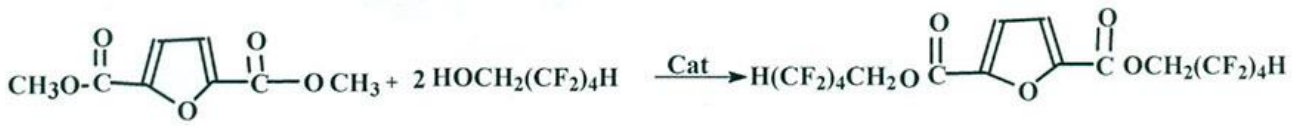

Схема 2

В качестве катализаторов переэтерификации (по схеме 2) использовали H_2SO_4. CF_3COOH, а также $Ti(OC_4H_9)_4$ (ТБТ) [2-4]. В последнем случае в качестве растворителя использовали ДМФА. Контроль за ходом реакции осуществляли по данным ЯМР-^{1}H и ^{19}F. В присутствии серной и трифторуксусной кислот продуктов реакции переэтерификации обнаружено не было.

При проведении реакции ДМЭФДКК со спиртом n-2, взятых в мольном соотношении 1:2, и ТБТ в качестве катализатора (мольное соотношение ДМЭФДКК:ТБТ=3:1) в растворе ДМФА было обнаружено образование целевого продукта. Переэтерификацию наиболее удобно было контролировать по спектрам ЯМР ^{19}F, сравнивая интегральные интенсивности сигналов при -127.5 м.д. (группа $OCH_2\underline{CF_2}$ в исходном спирте) и -121.8 м.д. для группы ($COOCH_2\underline{CF_2}$) в продукте реакции. Кроме того, появлялись сигналы при -127.2 и -132.3 м.д. при сохранении сигналов при -127.5 и -132.3 м.д., характерных для не вступившего в реакцию спирта n-2. Спектры ЯМР-^{1}H характеризуются наличием сигналов в области 7.23 м.д. (протоны фуранового кольца) и 3.9 м.д. ($\underline{CH_3}OOC$ от ДМЭФДКК). Сравнение их интегральных интенсивностей совпадало с данными спектра ЯМР-^{19}F.

Было сделано предположение, что ТБТ в данной реакции работает не только в качестве катализатора, но и вступает в реакцию переэтерификацию со спиртом n=2 при 125 °C.

Для выяснения данного обстоятельства была проведена реакция между ТБТ и спиртом при 125 °C в течение 3 часов и мольном соотношении реагентов равном 1:2. В спектре ЯМР-^{19}F появляются два дублета в областях -127.1-128.2 и -131.3-1132.7 м.д. Сигналы при -122.7 и -139.1, характерные для сигналов групп CF_2CF_2, расположенных в середине цепи молекулы спирта n-2, остаются на своих местах.

Из данных спектра ЯМР-^{13}C [м.д.:103-120 [5 триплетов от групп $(CF_2)_4$; 74.9 ($\underline{C}H_2O$); 34.0, 17.8 и 12.2 для групп $CH_2CH_2CH_3$ как в ТБТ] можно заключить, что при 125 °C по крайней мере одна бутокси-группа в ТБТ ($T_{кип}$ бутанола 117 °C) замещается на алкокси-группу спирта n-2. Таким образом, вывод о том, что ТБТ в исследуемой реакции является не только катализатором, но и реагентом, находит свое

экспериментальное подтверждение. При проведении реакции при 150 °С с увеличенным количеством ТБТ (мольное соотношение ДМЭФДКК:ТБТ= 1 :1) через 10 часов выход целевого продукта достигал 80% (по данным ЯМР-спектроскопии). Однако, с выделением целевого продукта возникли определенные сложности, поэтому был рассмотрен другой метод получения целевого продукта.

Для синтеза фторсодержащих эфиров на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты был применен другой катализатор —$NaHSO_4$ [3], (схема 3).

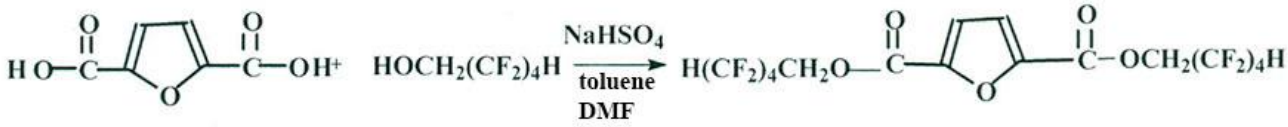

Схема 3

Оказалось, что вследствие очень малой растворимости ФДКК в толуоле реакцию не удается осуществить даже при длительном кипячении свыше 60 часов. Поэтому в реакционную смесь помимо толуола был добавлен ДМФА. Реакцию проводили при 150 °С. При анализе спектров ЯМР-^{1}H, ^{13}C и ^{19}F установлено, что происходит образование фторсодержащего эфира ФДКК, выход которого повышался с увеличением времени реакции и через 60 часов кипячения достигал 70%. В качестве побочного продукта образуется комплексная соль [$NaHSO_4$ х ДМФА]. Выделить целевой продукт в чистом виде не удалось.

Поэтому был предварительно синтезирован дихлорангидрид 2,5-фурандикарбоновой кислоты [5,6] (схема 4) и при его последующем взаимодействии со спиртом n-2 синтезирован с выходом 80% 5Н,2,3,4,5-октафторамил-фуран-2,5 дикарбоксилат – порошкообразный продукт, хорошо растворимый в метаноле, ацетоне, хладоне-113 и гексафторбензоле . Тпл. = 45-47 °С, (схема 5):

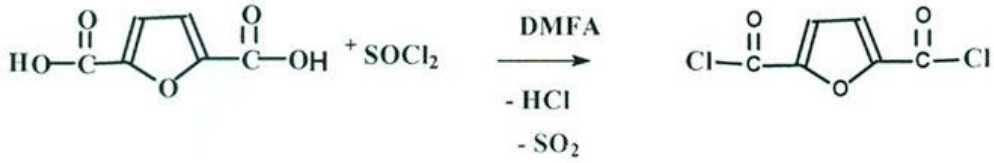

Схема 4

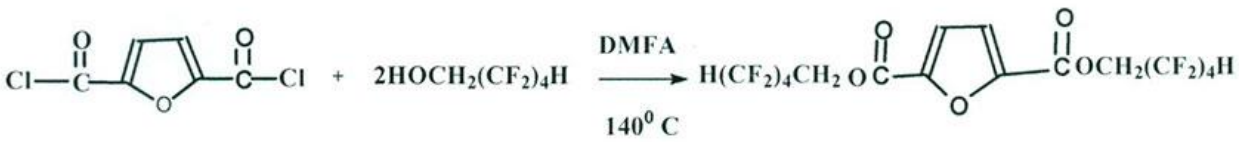

Схема 5

ИК-спектр, υ, $см^{-1}$: 3433 (CH фуранового кольца); 1748 (C=O сложного эфира); 1134-1114 (CF_2).

Спектр ЯМР-^{1}H (раствор в C_6F_6), δ, м.д.: 8.0 (s, 2H фуранового кольца); 7.29- (t. C<u>H</u>CF_2).

Спектр ЯМР-^{19}F (раствор в C_6F_6), δ, м.д.: -139.76 ÷ -140.0 (d. CF_2H); -131.5 (s. <u>CF_2</u>CF_2H); -126.6 (s, <u>CF_2</u>CF_2CF_2H); -121.1 (s, OCH_2<u>CF_2</u>).

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследования (грант № 14-50-00126).

Литература

1. Robert Filler, Jack V. Fenner, Charles S.Stokers, Josef F. O'Brien and Murray Hauptschein. JACS (19530 75, 2693-2695. Fluorinated Esters. 111. Diesters of Carboxylic Acids with Fluorine-containing Alcohols and Glycols. DOI: 10.1021/ja01107a042.
2. Bernardm M., Woolf C. US 3438946 a 19690415. Fluoroalkyl-substitution esters, diesters, and polymers therefrom.
3. Shanmugam Thiyagarajan, Aliaksei Pukin, Jacco van Haveren, Martin Lutz, Daan S. van Es. RSC Adv. 2013, 3,15678-15686. Concurrent formation of furan-2,5- and furan-2,4-dicardoxylic acid: unexpected aspects of the Henkel reaction.
4. Кичура Д.Б., Югач О.В. Химическая промышленность, 7, 1975, 19-21. Этерификация фталевого ангидрида спиртами, используя титансодержащие катализаторы.
5. Zhang, Rong; Song Huaijun; Wu, Guowang; Jiang, Liping; Zeng, Xiaouan; Huang, Zhuowang; Ding, Jianzhong. Faming Zhuanli Shenqing (2013), CN l03469348 A 20131225. Fluorinated polybutylene terephthalate drawn textured yarn fiber and its preparation method.
6. C. Morales-Huerta, Juan; M. De Harduya, Antxon; Polymer (UK) 2016, vol. 87, p. 148-158.