

Поступило в редакцию: Апрель 2018

УДК 661.185.2

## Взаимодействие аллиловых эфиров спиртов-теломеров ( $n = 1, 2, 3$ ) с малеопимаровой кислотой

Л.М. Попова<sup>1</sup>, А.С. Цырульникова<sup>1</sup>, С.В. Вершилов<sup>2</sup>, И.Ю. Бутко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна,  
ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия)  
e-mail: logaropova@mail.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад.С.В. Лебедева»  
ул. Гапсальская, 1, Санкт-Петербург, 198035 (Россия)

**Аннотация:** Осуществлен синтез сложных эфиров взаимодействием малеопимаровой кислоты с 6,6,7,7-тетрафтор-4-оксагент-1-еном, 6,6,7,7,8,8,9,9-октафтор-4-оксанон-1-еном и 6,6,7,7,8,8,9,9-додекафтор-4-оксаундец-1-еном в условиях кислотного катализа.>

**Ключевые слова:** алкилирование, аллиловые эфиры спиртов-теломеров ( $n=1, 2, 3$ ), малеопимаровая кислота.

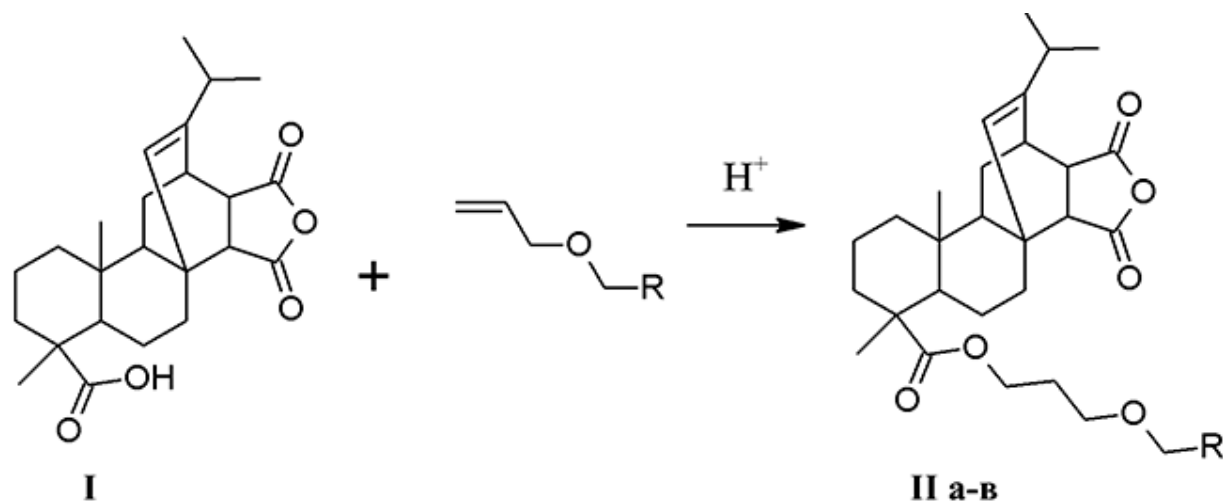
Канифоль и продукты ее химических превращений, такие как производные малеопимаровой кислоты, активно изучаются на протяжении десятилетий и применяются в различных областях [1-4]. Так, составы на основе канифоли используются как адгезивы, в лакокрасочной промышленности, для производства синтетических каучуков, в электротехнике и других сферах.

Известно, что введение в органическую молекулу атомов фтора позволяет существенно влиять на физико-механические свойства веществ: повышает хемо- и термостойкость, стойкость к свету, механическим воздействиям, влияет на электропроводимость, пенообразующую и эмульгирующую способность [5-7].

Данная работа является продолжением исследования по изучению реакции алцилирования аллиловых эфиров спиртов-теломеров производными смоляных кислот [8].

Нами проведено взаимодействие малеопимаровой кислоты с (полифторалкокси)аллиловыми эфирами (а-в) в условиях кислотного катализа без растворителя (II а-в) и в толуоле (II б) при нагревании (104-158°C) в течение 20 ч (см. сх.1). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. По окончании процесса реакцию массу растворяли в диэтиловом эфире и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Сушили прокаленным сульфатом натрия. После удаления растворителя и высушивания в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> получены кристаллические вещества (II а-в) светло-коричневого цвета (выходы 40-89%).

Схема 1



где R = -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H (а), -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H (б); -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H (в).

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H продуктов (II а-в) присутствуют сигналы протонов группы -CF<sub>2</sub>H- в виде триплета триплетов с химическим сдвигом 5.96 (для II а), 6.08 (для II б) и 6.09 м.д (<sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=52 Гц, <sup>2</sup>J<sub>H-F</sub>=4 Гц) (для II в). О прохождении реакций свидетельствуют сигналы протонов в виде триплета сложноэфирных групп -C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>O при 3.83 (для IIа) при 3.94 (для II в), 3.95 м.д. (для II б), также присутствуют резонансные сигналы протонов других (полифторалкокси)-аллильных фрагментов, по своим химическим сдвигам, мультиплетности и интегральным интенсивностям соответствующие структуре эфира. Анализ спектров ЯМР <sup>1</sup>H свидетельствует, что реакция также протекает против правила Марковникова [8].

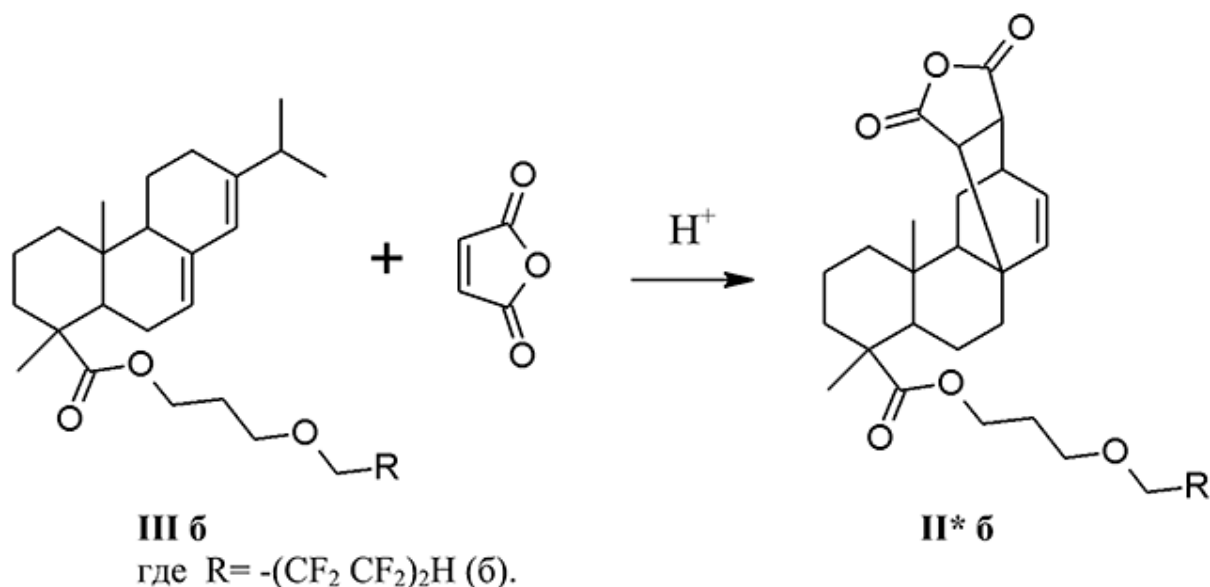
В спектрах ЯМР <sup>19</sup>F продуктов (II а-в) наблюдаются следующие резонансные сигналы атомов фтора дифторметиленовых групп алкильного фрагмента: для продукта (II а) при - 125.40 м.д. и - 140.01 м.д. в виде дублета J=51 Гц); для продукта (II б) - C<sup>6</sup>F<sub>2</sub>, C<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, C<sup>8</sup>F<sub>2</sub> в виде синглетов с химическими сдвигами соответственно - 119.54, - 125.17 и - 129.85 м.д., а C<sup>9</sup>F<sub>2</sub> в виде дублета при - 137.14 м.д. (J=50.8 Гц). для продукта (II в): C<sup>6</sup>F<sub>2</sub> и C<sup>7</sup>F<sub>2</sub> - синглеты с химическими сдвигами - 119.35. и 122.16 м.д., C<sup>8</sup>F<sub>2</sub> и C<sup>9</sup>F<sub>2</sub> - дублет с δ<sub>F</sub> - 123.35 м.д (J=46.9 Гц), C<sup>10</sup>F<sub>2</sub> - синглет с δ<sub>F</sub> - 129.35 м.д и C<sup>11</sup>F<sub>2</sub>H в виде дублета с δ<sub>F</sub> - 137.08 м.д. (J=46.98 Гц). По химическим сдвигам и интегральным интенсивностям сигналы соответствуют приписываемым структурам.

В ИК спектре продуктов (II) присутствуют полосы валентных колебаний C-H связей в области 3028-2872 см<sup>-1</sup>, полосы валентных колебаний карбонильной группы C=O при 1778 см<sup>-1</sup>,

колебаний двойной связи C=C при  $1693\text{ см}^{-1}$ , колебаний эфирной связи C-O-C в области  $1250\text{--}1249\text{ см}^{-1}$  и валентных колебаний C-F в интервале  $1130\text{--}1084\text{ см}^{-1}$ .

Встречный синтез продукта (II\* б) был проведен по реакции диенового синтеза 3-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторпентокси)пропилабиетата (III б) с малеиновым ангидридом без растворителя при температуре  $147\text{--}152^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (см. сх. 2).

Схема 2



Контроль за ходом реакции проводили методом ТСХ. По окончании процесса реакцию массу растворяли в диэтиловом эфире, промывали дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом натрия. После удаления растворителя и высушивания в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  получен кристаллический продукт темно-коричневого цвета (II\*б) (выход по сырцу 89%).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов (II\*б) имеются мультиплетные сигналы полифторалкильного фрагмента в виде триплета триплетов с химическими сдвигами 6.09 м.д., соответствующий протонам группы  $\text{CF}_2\text{H}$ , сигналы протонов сложноэфирных групп  $-\text{CH}_2\text{O}-$  наблюдаются при 3.94 м.д. Об образовании продукта диенового синтеза свидетельствует сигнал с химическим сдвигом при 5.56 м.д.

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  продукта (II\*б) имеются резонансные сигналы по химическим сдвигам, мультиплетности и интегральным интенсивностям соответствующие полифторалкильному фрагменту в интервале  $-137.14 \div -119.54$  м.д.

В УФ спектре эфира (II\*б) в спиртовом растворе проявляются максимумы поглощения соответствующие  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в интервалах 210 нм ( $\lg \epsilon 5.26$ ) и 260 нм ( $\lg \epsilon 5.18$ ).

### Экспериментальная часть

УФ спектры спиртовых растворов соединений были получены на спектрофотометре СФ-2000 при концентрации соединений  $10^{-4}$  моль/л, толщина поглощающего слоя 1 см.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  регистрировали на приборе Bruker 500 с рабочей частотой 500 МГц для  $^1\text{H}$  (470 МГц – для  $^{19}\text{F}$ ), в растворах  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO}-d_6$ . Внутренний стандарт ТМС, внешний  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

ИК спектры регистрировали на приборе Shimadzu IRPrestige-2. Измерения проводились на стеклах KBr (растворы в  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ )

Ход реакций и чистоту исходных и полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Сорбфил, элюент: гексан –метиленхлорид – ацетон (1:1:0.5) или гексан - метиленхлорид (1:1).

В работе были использованы свежеперегнанные аллиловые эфиры – 6,6,7,7-тетрафтор-4-оксагепт-1-ен (а) (т.кип. 110-112°C), 6,6,7,7,8,8,9,9-октафтор-4-оксанон-1-ен (б) (т.кип. 141°C) и 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-додекафтор-4-оксаундек-1-ен (в) (т.кип. 171,8°C), синтезированные по методу [9], а также малеопимаровая кислота (I) (т.пл. 218°C), полученная аналогично [10], малеиновый ангидрид (т.пл. 52.8°C) и 3-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторпентокси)пропилабиетат (IIIб), синтезированный по методике [8].

**6,6,7,7-Тетрафтор-4-оксагептиловый эфир малеопимаровой кислоты (IIa).** К 2.0 г (5.0 ммоль) малеопимаровой кислоты (I) добавляли 0.8 г (6.0 ммоль) 6,6,7,7-тетрафтор-4-оксагепт-1-ена (а), 2 капли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревали при 104-110°C в течение 20 ч. По окончании реакцию массу охлаждали, растворяли в диэтиловом эфире, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Отделяли органический слой и высушивали прок.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Отгоняли растворитель, остаток сушили в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Выход продукта (IIa): 2.37 г (89%), кристаллическое вещество светло-коричневого цвета, т.пл. 94-102°C,  $R_f$  0.45 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COCH}_3$ , 1:1:0.5). ИК спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\text{cm}^{-1}$ : 3028–2871( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1777 ( $\nu_{\text{C=O}}$ , ангидрид); 1730 ( $\nu_{\text{C=O}}$ , сл.эф.); 1696 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1204 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1126–1016 ( $\nu_{\text{CF}}$ ). УФ спектр (EtOH), нм ( $\lg \epsilon$ ): 208 (4.71), 235 (4.53), 260 (5.73). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.02 (д  $J=6$  Гц); 1.26 (дд  $J_1=19$  Гц,  $J_2=8$  Гц); 2.20 (с 1H  $\text{C}^{15}\text{H}$ ); 2,56 (д  $J=13$  Гц; 2,75 д  $J=8$  Гц); 3.83 (т 2H,  $\text{OCH}_2$  сл.эф.,  $J_1=12$  Гц); 4,11 (т 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J=6$  Гц); 4.12 (т 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J=6$  Гц); 5.57 (с 1H  $\text{C}^{14}\text{H}$ ); 5.96 (тт 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J_1=53$  и  $J_2=6$  Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м.д.: – 140.01 (д 2F,  $\text{C}^5\text{F}_2$ ,  $J=51$  Гц) – 125.40 (с 2F,  $\text{CF}_2$ ).

**6,6,7,7,8,8,9,9-Октафтор-4-оксанониловый эфир малеопимаровой кислоты (IIб).** Получали аналогично продукту (IIa) из 3.5 г (8.75 ммоль) (I), 2.86 г (10.5 ммоль) 6,6,7,7,8,8,9,9-октафтор-4-оксанон-1-ена (б), 3-х капель конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 мл толуола, при 116-118°C в течение 20 ч. Выход (IIб): 2.37 г (40%), кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, т.пл. 136-142°C,  $R_f$  0.56 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COCH}_3$ , 1:1:0.5). УФ спектр (EtOH), нм ( $\lg \epsilon$ ): 212 (6.42), 247 (плечо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.63 (с 3H  $\text{C}^{20}\text{H}_3$ ); 1.03 (д 6H,  $\text{C}^{16}\text{H}_3$   $J=6$  Гц); 1.26 (дд  $J_1=20$  Гц,  $J_2=7$  Гц); 2.20 (с 1H  $\text{C}^{15}\text{H}$ ); 3.95 (т 2H,  $\text{OCH}_2$  сл.эф.,  $J=14$  Гц); 4.11 (т 2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J=6$  Гц); 4.16 (т 2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J=6$  Гц); 5.56 (с 1H,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ), 6.09 (тт 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J_1=52$  Гц;  $J_2=4$  Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м.д.: – 137.14 (д 2F,  $\text{C}^9\text{F}_2$ ,  $J=50.8$  Гц); – 129.85 (с 2F,  $\text{C}^8\text{F}_2$ ); – 125.17 (с 2F,  $\text{C}^7\text{F}_2$ ); – 119.54 (с 2F,  $\text{C}^6\text{F}_2$ ).

**6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-Додекафтор-4-оксаундеканиловый эфир малеопимаровой кислоты (IIв).** Получали аналогично продукту (IIа) из 2.0 г (5.0 ммоль) (I), 2.06 г (5.5 ммоль) 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-додекафтор-4-оксаундек-1-ена (в), 3-х капель конц.  $H_2SO_4$ , при 155-158°C в течение 20 ч. Выход (IIв): 1.93 г (50%), кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, т.пл. 138-143°C,  $R_f$  0.61 ( $C_6H_{12}-CH_2Cl_2-CH_3COCH_3$ , 1:1:0.5). УФ спектр (EtOH), нм ( $\lg \epsilon$ ): 214 (6.15), 256 (плечо). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д. 0.89 (с 3Н  $C^{20}H_3$ ); 2.20 (с 1Н  $C^{15}H$ ); 3.94 (т 2Н,  $OCH_2$  сл.эф.,  $J=14$  Гц); 4.15 (т 2Н,  $OCH_2$ ,  $J=6$  Гц); 4.16 (т 2Н,  $OCH_2$ ,  $J=6$  Гц); 5.57 (с 1Н  $C^{14}H$ ); 6.08 (тт 1Н,  $CF_2H$ ,  $J_1=52$  Гц,  $J_2=4$  Гц). Спектр ЯМР  $^{19}F$ ,  $\delta$ , м.д.: - 137.08 (д 2F,  $C^{11}F_2H$ ,  $J=46.98$  Гц); - 129.35 (с 2F,  $C^{10}F_2$ ); - 123.35 (с 4F,  $C^8F_2C^9F_2$ ); - 122.16 (с 2F,  $C^7F_2$ ); - 119.35 (с 2F,  $C^6F_2$ ).

**Встречный синтез 6,6,7,7,8,8,9,9-октафтор-4-оксанонилового эфира малеопимаровой кислоты (II\*б).** К 2.5 г (4.4 ммоль) 3-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторпентокси)пропилабиетата (IIIб) добавляли 0.51 г (5.2 ммоль) малеинового ангидрида, 3 капли конц.  $H_2SO_4$  и выдерживали при 147-152°C в течение 2 ч. Реакцию контролировали с помощью ТСХ. По окончании полученный продукт охлаждали, растворяли в толуоле, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Отделяли органический слой и высушивали прок.  $Na_2SO_4$ . Отгоняли толуол, остаток сушили в вакууме над  $P_2O_5$ . Выход (II\*б): 2.65 г (90%), кристаллическое вещество песочного цвета, т.пл. 123-127°C,  $R_f$  0.67 ( $C_6H_{12}-CH_2Cl_2-CH_3COCH_3$ , 1:1:0.4). ИК спектр (пленка),  $cm^{-1}$ : 3027-2651 ( $\nu_{C-H}$ ); 1778 ( $\nu_{C=O}$ , ангидрид); 1735 ( $\nu_{C=O}$ , сл.эф.); 1695 ( $\nu_{C=C}$ ); 1229 ( $\nu_{C-O-C}$ ); 1204; 1190-948 ( $\nu_{CF}$ ). УФ спектр (EtOH), нм ( $\lg \epsilon$ ): 210 (5.26), 260 (5.18). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.65 (с 3Н,  $C^{20}H_3$ ); 1.02 (д 6Н,  $C^{16}H_3$ ,  $J=6.88$  Гц); 1.19 (с 3Н,  $C^{19}H_3$ ); 1.81 ÷ 1.41 (12Н,  $CH_2$ ); 2.27 (м 1Н,  $C^{15}H$ ); 2.55 (д 2Н,  $C^7H_2$ ,  $J=13.6$  Гц); 2.76 (д 1Н,  $C^{21}H$ ,  $J=8.56$  Гц); 3.94 (т 2Н,  $OCH_2$  сл.эф.,  $J=14$  Гц); 4.11 (т 2Н,  $OCH_2$ ,  $J=6$  Гц); 4.16 (т 2Н,  $OCH_2$ ,  $J=6$  Гц); 5.56 (с 1Н,  $C^{14}H$ ); 6.09 (тт 1Н,  $CF_2H$ ,  $J_1=52$  Гц;  $J_2=4$  Гц). Спектр ЯМР  $^{19}F$ ,  $\delta$ , м.д.: - 137.14 (д 2F,  $C^9F_2$   $J=50.8$  Гц); - 129.85 (с 2F,  $C^8F_2$ ); - 125.17 (с 2F,  $C^7F_2$ ); - 119.54 (с 2F,  $C^6F_2$ ).

## Выводы

Показано, что алкилирование малеопимаровой кислоты 6,6,7,7-тетрафтор-4-оксагепт-1-еном, 6,6,7,7,8,8,9,9-октафтор-4-оксанон-1-еном и 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-додекафтор-4-оксаундек-1-еном без растворителя (или в толуоле) в присутствии конц.  $H_2SO_4$  при 104-158°C в течение 20 ч приводит к образованию соответствующих сложных эфиров.

К аналогичному результату приводит взаимодействие 3-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторпентокси)пропилабиетата (III б) с малеиновым ангидридом без растворителя в присутствии конц.  $H_2SO_4$  при 147-152°C в течение 2 ч (выход 89%).

## Список литературы

1. Simonsen J. *The terpenes. Volume III. The sesquiterpenes, diterpenes and derivatives.* Cambridge: At the University press, 1952. 579 p.
2. Зандерманн В. *Природные смолы, скипидары, таловое масло (химия и технология)* Москва: Лесная промышленность, 1964. 576 с.

3. Толстикова Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстикова С.Е., Хвостов М.В. *Смоляные кислоты хвойных России*. Новосибирск: Академ. Изд-во «Гео», 2011. 396 с.
4. *Rosin – based Chemicals and Polymers* / Ed. by Jinwen Zhang. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Smithers Rapra Technology Ltd., 2012. 234 p.
5. Исикава Н., Кобаяси Ё. *Фтор. Химия и применение*. М.: Мир, 1982. 276 с.
6. *Новое в технологии соединений фтора* / Под ред. Н. Исикавы. М.: Мир, 1984. 592 с.
7. *Соединения фтора: Синтез и применение*: пер.с яп. // под ред. Н.Исикавы. М.: Мир, 1990. 407 с.
8. Попова Л.М., Вершилов С.В. *Ацетоксилирование 6,6,7,7,8,8,9,9-октафторпентоксипропена-1 смоляными кислотами*. Fluorine Notes. 2015. N 2.
9. Гудлицкий М. *Химия органических соединений фтора*. М.: Госхимиздат, 1961. 373 с.
10. Калниныш А.И., Добелис Ю.Я. *Диеновый синтез в области смоляных кислот. Применение катализаторов при получении аддуктов смоляных кислот с диенофилами*. Изв. АН Латв.ССР. 1969. №5. С. 54-57.

*Статья рекомендована к публикации членом редколлегии В.В. Корниловым*