

УДК 547.1; 547.15

## Получение трифторметил(триметил)силана по реакции Свартса.

*В.Э. Бойко<sup>ab</sup>, С.М. Изумнов<sup>ab</sup>*

*<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук,  
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28*

*<sup>b</sup>ЗАО НПО "ПуМ Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28*

**Аннотация:** Впервые описан метод фторирования Cl-C-Si связи по Свартсу на примере получения триметил(трифторметил)силана.

**Ключевые слова:** реакция Свартса, триметил(трифторметил)силан, фторирование.

### Введение

Фторирование путем замещения галогенов является широко применимым способом получения фторорганических соединений как в лаборатории так и в промышленности. Примеры использования различных неорганических фторидов таких как фторид натрия, калия, серебра и одновалентной ртути были описаны еще в 80-х годах 19 века. Однако всю ценность метода фторирования раскрыл бельгийский химик Свартс, применивший в 1892г в качестве фторирующего агента трехфтористую сурьму. В последующие 60 лет фторирование трехфтористой сурьмой получило широкое распространение.

До настоящего времени было проведено огромное количество реакций фторирования C-Cl связи в Hal-C-Si системах, так же были проведены работы по фторированию систем Hal-C-O [1-3] Трихлорметилсульфиды общей формулой R-S-CCl<sub>2</sub>R' так же подвергаются фторированию по Свартсу трехфтористой сурьмой в присутствии фтористого водорода либо пятихлористой сурьмы [4, 5]. В литературе много примеров непосредственного фторирования по Свартсу Cl-P [6-8] и Cl-Si связей с образованием продуктов трис, бис и монофторирования [9-11] но нет ни одного примера непосредственного фторирования фрагмента Cl-C-Э.

При изучении этого вопроса мы обнаружили легкое фторирование системы Cl-C-Si. Ценность данного достижения обусловлена тем, что последнее время все большие обороты набирают исследования в области введения перфторалкильных групп в различные функциональные соединения, и одними из наиболее перспективных перфторалкильных фрагментов, по мнению многих источников, являются перфторалкилтриметилсиланы. Один из основных методов получения силанов заключается в использовании в качестве исходных соединений перфторалкил бромидов. Данные соединения запрещены к производству, так как являются озоноразрушающими. В связи с этим возникает острая необходимость в поиске альтернативных вариантов получения полифторалкилсиланов.

На основе полученных результатов нами разработано фторирование (трихлорметил)триметилсилана трехфтористой сурьмой по Свартсу. Фторирование проводят в присутствии каталитического количества брома или пятихлористой сурьмы при нагревании в инертном фторированном растворителе или без растворителя (Схема 1 [12]).

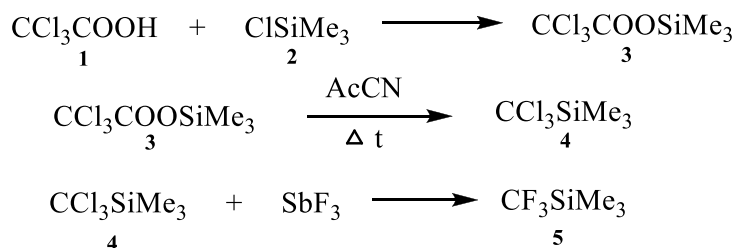


Схема 1.

### Эксперимент.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  зарегистрированы в DMSO- $d_6$  и  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре «Bruker Avanse 400» с рабочей частотой 400,13 МГц и 376,5 МГц соответственно. Химсдвиги  $^1\text{H}$  приведены относительно ТМС (внутренний стандарт),  $^{19}\text{F}$  относительно  $\text{CFCl}_3$  (внешний стандарт). Константы спин-спинового взаимодействия приведены в МГц.

#### Триметил(трифторметил)силан (5).

**Получение фторированием  $\text{SbF}_3 + \text{Br}_2$ .** В трехгорлой колбе объемом 1 л, снабженной магнитной мешалкой, капельной воронкой, термометром, дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, алонжем со склянкой Тищенко с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на выходе и приемной колбой, к 500 мл п-хлорбензотрифторида при перемешивании последовательно добавляют 300 г (1,58 моль) триметил(трихлорметил)силана и 336 г (1,89 моль) трехфтористой сурьмы. Реакционную смесь нагревают до температуры 100-105°C и по каплям добавляют 28 г (0,176 моль) брома, после чего температуру куба постепенно повышают до 138°C, одновременно собирая продукт в приемной колбе, температура в парах при этом не должна превышать 65°C. Получают 210 г триметил(трифторметил)силана, чистота по данным ГХ и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектрам 80%. После ректификации получают 168 г триметил(трифторметил)силана чистотой 99%.  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  0,25 м.д.,  $^{19}\text{F}$  - 67,5. Выход 76%.

**Получение фторированием  $\text{SbF}_3 + \text{SbCl}_5$ .** В трехгорлой колбе объемом 0,5 л, снабженной магнитной мешалкой, капельной воронкой, термометром, дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, аллонжем, снабженным углекислотным холодильником, со склянкой Тищенко с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на выходе и приемной колбой, помещают 150 г (0,79 моль) триметил(трихлорметил)силана и 170 г трехфтористой сурьмы. Реакционную смесь нагревают до температуры 60°C и по каплям добавляют 47 г пятихлористой сурьмы, после чего температуру куба постепенно повышают до 80-100°C, одновременно собирая продукт в приемной колбе, температура в парах при этом не должна превышать 60°C. Дистиллят ректифицируют и получают 75 г триметил(трифторметил)силана в виде бесцветной жидкости, чистота по данным ГХ и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектрам 99%. Выход 68%.

### Вывод.

Нами впервые был описан способ получения фторированием по Свартсу синтетически важного соединения - (триметил)трифторметилсилана.

### Список литературы.

1. Booth H. S., Burchfield P.E., J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 2070;
2. Booth H. S., пат. США 2066905, 1937 (Westinghouse Electric and Mfg. Co.) С. А., 1937, 31, 1037;

3. Miller C. B., Woolf C., пат. США 2803665, 1957 (Allied Chemical Corp.); C. A. 1958, 52, 2047;
4. Ягупольский Л.М., Маренец М.С., ЖОХ, 1959, 29, 278;
5. Truce W.E., Birum G.H., McBee., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74,3594;
6. Smith W.C., пат. США 2904588, 1958 (E.I. du Pont de Nemours & Co.); C.A., 1960, 54, 2254;
7. Booth H.S., Martin D.R., Kendall F.E., J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2523;
8. Schrader G., Bayer O., пат. США 2146356, 1939; C.A., 1939, 33, 3500;
9. Booth H.S. Carnell P.H., J. Am. Chem. Soc., 1946. 68. 2650;
10. Booth H.S., Spressard D.R., J. Am. Chem. Soc., 1946. 68. 2660;
11. Booth H.S., Schwartz A.A., J. Am. Chem. Soc.,1946, 68. 2662;
12. S.M. Igumnov, V.E. Boiko, V.L. Don WO2015/142212 A1 2014.