

УДК: 547.221

**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.  
СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ РЕАКЦИЕЙ  
ВИЛЬЯМСОНА И ПРИСОЕДИНЕНИЕМ СПИРТОВ  
К АЛКЕНАМ И АЛКИНАМ**

С.В. Вершилов<sup>а</sup>, В.В. Корнилов, А.С. Цырульникова<sup>а,б</sup>, Л.М. Попова<sup>а,б</sup>, Н.В. Лебедев<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. Академика С.В.Лебедева», ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035, Россия

<sup>б</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Новороссийская 48, Санкт-Петербург, 194021 Россия

**Аннотация:** В обзоре рассмотрены основные методы синтеза фторсодержащих простых эфиров, а именно: различные вариации реакции Вильямсона и реакции присоединения алкенов и алкинов к спиртам. В обоих методах исходный фторсодержащий фрагмент может присутствовать как в исходном спирте (алкоголяте), так и в алкилгалогениде (или алкене), или в обоих исходных компонентах в зависимости от желаемой структуры целевого соединения.

**Ключевые слова:** алкилирование, алкилгалогениды, фторсодержащие спирты, реакция Вильямсона, фторированные алкены.

### **Введение**

Фторсодержащие простые эфиры привлекают внимание исследователей с середины 20 века. Известно, что количество, а также положение как отдельных (единичных) атомов фтора, так и перфторированных фрагментов, оказывает существенное влияние на химические и физико-химические свойства органических молекул. В случае простых эфиров реализация такого подхода часто приводит к получению продуктов с требуемыми характеристиками, но также часто требует разработки новых методов синтеза. Комбинирование в структуре молекул высоко фторированных (перфторированных) и углеводородных фрагментов, а также варьирование длины углеродных цепей позволяют получать материалы, во многом обеспечивающие развитие новых химических технологий («фторный» бифазный катализ, «фторное» разделение), производства теплоносителей,

полимерных материалов, самоорганизующихся систем, медико-биологических разработок и нанотехнологий микроэлектроники и др.

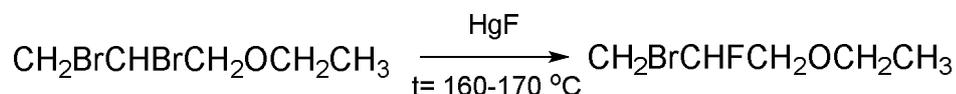
Введение единичного атома фтора в молекулу простого эфира осуществляется методами, которые применимы и для других классов соединений. К числу таких методов можно, например, отнести замещение другого галогена фтором при действии фторидов некоторых металлов (KF, HgF, HgF<sub>2</sub>) или фтористым водородом.

При этом в большинстве случаев эфирная связь устойчива к действию даже сильных фторирующих агентов [1].

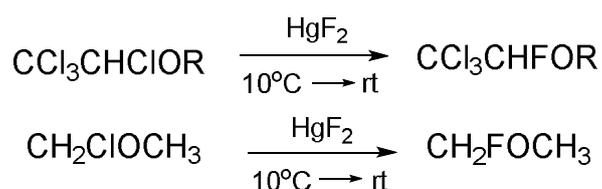
Так этил-β-фторэтиловый эфир был получен с выходом 40% нагреванием (240-250°C) соответствующего хлорпроизводного с KF [1]:



В работах Свартса описано применение монофторида ртути для замещения атома брома, находящегося у вторичного углерода в молекуле 2,3-дибромпропилэтилового эфира (160-170°C, 1 сутки, 18,5%) [1]:



Использование фторида ртути (II) позволяет проводить замещение на фтор галогенов, находящихся в α-положении к эфирной связи, в более мягких условиях (10-20°C, 42%) [2].

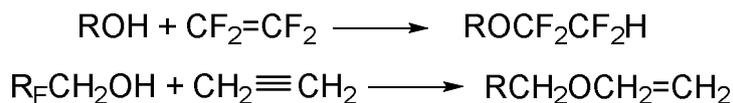


Для получения полифторированных простых эфиров можно выделить два основных способа получения:

1) взаимодействие спиртов (алкоголятов) с алкилгалогенидами, а также тозилатами, сульфатами, сульфинатами и др.:



2) присоединение спиртов к алкенам и алкинам:



В обоих методах исходный фторсодержащий фрагмент может присутствовать как в исходном спирте (алкоголяте), так и в алкилгалогениде (или алкене), или в обоих исходных компонентах в зависимости от желаемой структуры целевого соединения.

Кроме основных методов, существуют несколько частных способов синтеза фторсодержащих простых эфиров определенной структуры, которые подробно будут рассмотрены во второй части обзора. В частности, метил фторалкиловые эфиры могут быть получены взаимодействием фторированных спиртов с диазометаном. В некоторых случаях применяют реакцию присоединения полифторалкилиодидов к алкенам (в том числе и фтосодержащим), которые уже имеют в своей структуре эфирную связь. Этот метод удобен для введения перфторалкильной группы в существующую структуру.

А. Хенне и М. Смук в своей работе [3] сообщали о неудачной попытке получения фторсодержащих простых эфиров одним из классических методов – межмолекулярной дегидратацией спиртов на примере трифторэтанола и 3,3,3-трифторпропанола. Поэтому, несмотря на то, что данная реакция теоретически возможна для синтеза каких-то конкретных эфиров, ее не следует рассматривать в качестве универсального способа получения.

## 1. Алкилирование спиртов

### 1.1. Алкилирование фторсодержащих спиртов алкилгалогенидами

Классическим способом получения простых эфиров является реакция Вильямсона, которая заключается во взаимодействии алкоголята щелочного металла с алкилгалогенидом [4].

Применительно к фторсодержащим простым эфирам известно несколько вариантов данного метода, отличающихся условиями проведения (катализатор, растворитель, температура, время синтеза) и способом генерирования алкоголятов.

Одним из первых примеров синтеза фторсодержащих простых эфиров взаимодействием алкоголятов полифторалканолов с алкилгалогенидами является патент МакБи с соавт. [5].

Трифторэтилат натрия, предварительно полученный при взаимодействии трифторэтанола с натрием в среде диоксана, нагревали в металлической ампуле с этилбромидом (130°C, 89 ч). После фракционной перегонки был получен 2,2,2-трифторэтилэтиловый эфир (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) с т. кип. 50,3°C, плотностью 1,065 г/см<sup>3</sup> и n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,3065.

В реакции с полифторалканами алкилбромиды были предпочтительнее соответствующих хлоридов или иодидов поскольку обеспечивали более высокую конверсию спиртов и выход целевых эфиров [3].

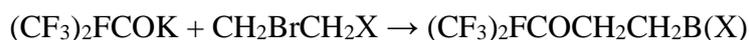
Согласно стандартной процедуре, Хенне и Смуки [3] обрабатывали фторсодержащие спирты металлическим натрием, помещали в автоклав, прибавляли алкилгалогенид, после чего выдерживали при 200°C и давлении 36 атм в течение 15 часов. Результаты представлены в Табл. 1.1.

Таблица 1.1

ROH	RX	Продукт *)	Конверсия/выход, %	Т.кип., °C / ρ, г/см <sup>3</sup>
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> I	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-	31,2(746) / 1,1661(3°C)
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> Br		43 / 61	
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Небольшие количества	49,9(742) / 1,0910(20)
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br		- / 60	
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CClF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28 / 24	37,8 / - (разлагается при хранении)
CF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub> Br	CF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	- / 43	54,9(753) / 1,1129(20)
CF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	CF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- / 30	72,3(746) / 1,0593(20)

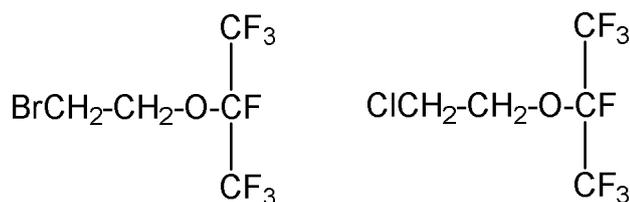
\*) Na, 200°C, 36 атм, 15 ч.

Питтман и Уэсли [6] синтезировали ряд простых эфиров взаимодействием гептафторизопропилата калия (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>FCOK и 1,2-дихлорпентафторизопропилата калия (CF<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>FCOK с 1-бром-2-хлорэтаном или 1,2-дибромэтаном по следующей схеме:



где X=Cl, Br.

Исходные алкоголяты были получены из полностью галогенированных производных ацетона (в частности гексафторацетона) обработкой фторидом калия в диглиме. Таким способом были получены, в частности, 2-(2-бромэтокси)гептафторпропан и 2-(2-хлорэтокси)гептафторпропан:



Благодаря относительно высокой кислотности полифторалканолов общей формулы  $R_FCH_2OH$  [1], алкоксид-ионы могут быть получены не только при обработке этих спиртов щелочными металлами, но также и при взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов в подходящем растворителе или в бифазных водных системах.

Так в статье Д.Н. Бажина с сотр. [7] описано алкилирование спиртов-теломеров вида  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$  ( $n = 1-3$ ) алкилгалогенидами с различной длинной углеводородной цепи в присутствии гидроксида калия в среде ДМСО, а также в условиях бифазной системы дихлорметан/водный гидроксид калия:



где  $X=Cl, Br$ ;  $R=C_4H_9, C_6H_{13}, C_{10}H_{21}$ .

Авторами было показано, что в среде ДМСО выход целевых эфиров ( $n = 1$ ) составлял 45-55%, а в смеси дихлорметан/водный гидроксид калия в присутствии катализатора мажфазного переноса (КМП) был существенно выше (87-94%) для продуктов с  $n = 2$  или 3. Примеры представлены в Табл. 1.2.

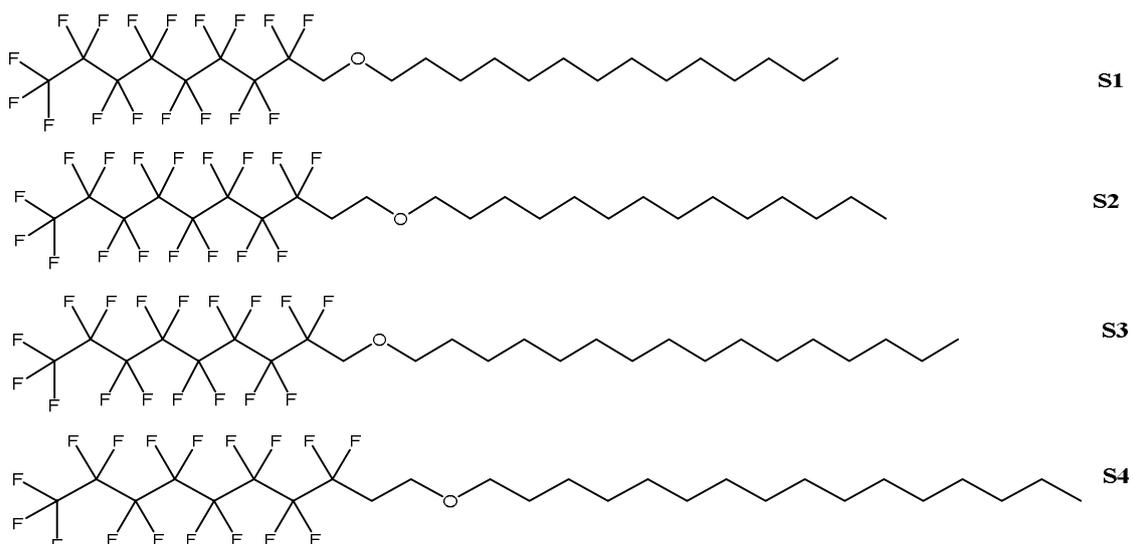
**Таблица 1.2.** Выходы и характеристики полифторированных простых эфиров [7]

№	Формула эфира	Метод <sup>*)</sup>	Выход, %	Т.кип., °С/мм.рт.ст
I	$HCF_2CF_2CH_2O(CH_2)_3CH_3$	1	45	140-141
II	$HCF_2CF_2CH_2O(CH_2)_5CH_3$	1	49	170-171
III	$HCF_2CF_2CH_2O(CH_2)_9CH_3$	1	55	105-107/6
IV	$H(CF_2CF_2)_2CH_2O(CH_2)_3CH_3$	2	87	179-180
V	$H(CF_2CF_2)_2CH_2O(CH_2)_5CH_3$	2	89	196-198
VI	$H(CF_2CF_2)_2CH_2O(CH_2)_9CH_3$	2	94	195-196/30
VII	$H(CF_2CF_2)_3CH_2O(CH_2)_3CH_3$	2	89	201-202
VIII	$H(CF_2CF_2)_3CH_2O(CH_2)_5CH_3$	2	88	160-161/30
IX	$H(CF_2CF_2)_3CH_2O(CH_2)_9CH_3$	2	96	217-220/30

<sup>\*)</sup> **Метод 1:**  $RX, KOH, ДМСО$ , затем спирт-теломер при  $100^\circ C$ , 8 ч.

**Метод 2:**  $CH_2Cl_2, KOH$  (40%-й водн. р-р),  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ , ТЭБАХ,  $40^\circ C$ , затем  $RX$ ,  $40^\circ C$ , 5 ч.

В статье Хуанга с соавт. [8] описан синтез ряда углеводород-фторуглеродных ПАВ, которые представляли из себя соединения с простой эфирной связью [8].



Алкиловые эфиры 1Н,1Н-перфторнонан-1-ола и 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордекан-1-ола получали в одну стадию тремя вариациями реакции Вильямсона (Табл. 1.3).

**Таблица 1.3.** Выходы и характеристики алкиловых эфиров 1Н,1Н-перфторнонан-1-ола и 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордекан-1-ола [8].

№	Эфир	Метод <sup>*)</sup>	Выход, %	Т.пл., °С
1	S1	1	70	31
2	S2	2	70	35
3	S3	1	71	39
4	S4	3	52	42

<sup>\*)</sup> **Метод 1:**  $R_F(CH_2)_nOH$ , ТГФ, NaH, 40°C, 1 ч, затем RBr, кипячение 4 дня.

**Метод 2:**  $R_F(CH_2)_nOH$ ,  $C_6H_6$ , ТГФ,  $Vi_4N^+HSO_4^-$ , NaOH (50%-й водн. р-р), 10°C, 1.5 ч, затем RBr, 20°C, 4 дня.

**Метод 3:**  $R_F(CH_2)_nOH$ , KOH, ДМСО, RBr, 70°C, 2 дня. Метод очистки – колоночная флэш-хроматография

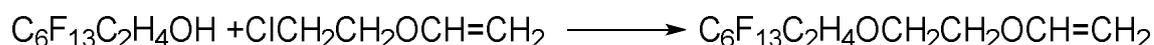
## 1.2. Алкилирование фторсодержащих спиртов алкенилгалогенидами

Простые эфиры полифторалканолов, содержащие ненасыщенный углеводородный фрагмент, представляют повышенный интерес, прежде всего как потенциальные мономеры.

Так, виниловые эфиры различной структуры можно получать дегалогенированием 2-галогенэтоксиполифторалканов гидроксидом калия в спирте [6]:



Реакцией фторсодержащих спиртов с алкилгалогенид виниловым эфиром можно получить диэфиры с перфторалкиловым фрагментом и терминальной винильной группой [9]:



Аллиловые эфиры полифторированных спиртов в большинстве случаев также получают реакцией Вильямсона через взаимодействие алкоголятов полифторалканолов с аллилгалогенидами (хлоридами, или бромидами) в различных условиях.

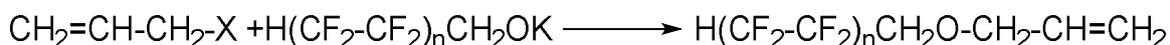
Так в работе [10] было описано получение таких соединений нагреванием алкоголятов полифторалканолов с аллилгалогенидами в среде безводного растворителя. Результаты представлены в Табл. 1.4.

Исходный алкоголь генерировали либо предварительно при обработке фторалканола натрием, либо *in situ* с применением безводного карбоната калия и ацетона.

**Таблица 1.4.** Аллилполифторалкиловые эфиры общей формулы  $\text{ROCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  [10].

ROH	X-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Параметры процесса	Выход, %
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	ClCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Na, диглим, 80°C, 20 ч	66
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	BrCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Na, (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O, t. кип., 16 ч	67
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, t. кип., 3 дня	52
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	ClCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, t. кип., 3 дня	37
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	ClCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Na, диглим, 80°C, 20 ч	43
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	ClCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Na, диглим, 80°C, 20 ч	21
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	BrCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Na, (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O, t. кип., 16 ч	24
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>2</sub> OH	BrCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, t. кип., 3 дня	25
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> )C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , t. кип., 3 дня	35

Получению аллиловых эфиров тригидроперфторированных спиртов общей формулы H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH (n=2,3) посвящена работа А.И. Рахимова с сотр. [11]. Эфиры были получены с 54÷85% выходом реакциями тригидроперфторированных спиртов с аллилиодидом (или аллилбромидом) при температурах до 80°C в диоксане, который содержал до 1,1% воды:



где X=I, Br; n= 2,3.

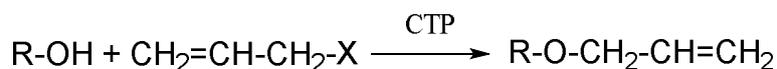
В статье польских исследователей (Hieronim Maciejewski и др.) [12] было описано получение аллил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилового и аллил-1,1,2,2-тетрафторпропилового

эфиров. К исходному фторсодержащему спирту добавляли аллилхлорид, гидроксид натрия, бензол и небольшое количество диметиламинопиридина. Реакционную массу выдерживали в течении 8 часов при температуре 70-80°C и постоянном перемешивании. По окончании реакции продукты фильтровали и подвергали фракционной перегонке с выделением фракции с температурой кипения 140°C. Выход целевых эфиров был не ниже 78%.

Д. Лаззари с сотр. получали аллиловые эфиры 1Н,1Н-перфторбутан-1-ола, 1Н,1Н-перфторгексан-1-ола и 1Н,1Н,8Н,8Н-перфтороктан-1,8-диола при нагревании эквивалентных количеств соответствующих спиртов, аллилбромид и измельченного гидроксида натрия в автоклаве (80°C, 7 ч) с выходом 69, 67 и 62%, соответственно [13].

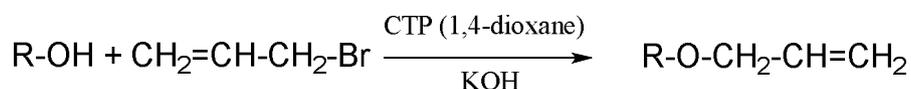
Синтез и характеристики перфтор-*трет*-бутоксиаллилового и пропаргилового эфиров представлены в патенте Хорвата с сотр. [14].

В статье французских исследователей [15] описано получение простых полифторалкил аллиловых эфиров из соответствующих фторированных спиртов и аллилхлорида (или аллилбромид) при использовании бисульфата тетрабутиламмония  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  в качестве катализатора межфазного переноса:



где X=Cl, Br ; R-OH =  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{ClCF}_2\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  и др.

В работе [16] авторами было установлено, что в условиях гетерофазного процесса (водн. щелочь) высокая конверсия низших полифторалканолов ( $C \leq 5$ ) обеспечивалась применением солюбилизатора, например 1,4-диоксана. В случае фторированных алканолов с более длинными цепями ( $C > 5$ ) уже требовалось применение тетрабутиламмония (ТВАВ) в качестве катализатора межфазного переноса (СТР):



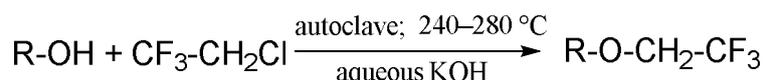
где R=  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-}$ ;  $\text{CF}_3(\text{CF}_3)\text{CH-}$ ;  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ ;  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{-}$ ;  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{-}$ ;  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{-}$ .

### 1.3. Алкилирование спиртов полифторалкилгалогенидами

Бенингом с соавт. [17] описано взаимодействие  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  с  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  (130°C, ≈ 55 ч, стальная бомба, EtOH абс.), выход целевого эфира составил 25%. Определенный

методом криоскопии молекулярный вес (130) был близок к теоретическому для  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ .

В работе китайских исследователей из Шанхайского института органической химии описано взаимодействие 2-хлор-1,1,1-трифторэтана с алифатическими спиртами в водной среде, которое приводило к образованию алкилтрифторэтиловых эфиров с достаточно хорошим выходом. Реакцию проводили в автоклаве в условиях повышенной температуры и давления [18].



Выход эфиров варьировался в пределах 42-70 %. Увеличение длины углеводородной цепи, а также разветвленность, требовали более жестких условий: так в реакции с *n*-бутанолом, 2-метилпропанолом, 1-метилпропанолом конверсия  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  достигала 60-70% (280°C, 12 ч), а с *трет*-бутанолом составляла всего 7% (283°C, 14 ч) (Табл. 1.5).

Таблица 1.5. Выходы, характеристики и условия синтеза трифторэтиловых эфиров [18].

Формула эфира $\text{ROCH}_2\text{CF}_3$ ,	T, °C	Давление, атм.	$\tau$ , ч	Конверсия, %	T.кип., °C	Выход, %
R = CH <sub>3</sub>	260	76	10	74	31-33	55
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	240	60	11	87	48-50	67
R = <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	280	110	13	61	82-85	42
R = (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	285	115	10	63	80-82	45
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )CH	280	115	11	70	81-83	64
R = (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	285	110	14	7	-	-
R = CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	250	102	13	77	60-62	70

Янг и Таррант показали [19], что при нагревании 1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтана ( $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ ) с этилатом натрия ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ ) замещение протекало по атому хлора и целевой 1,1,2,2-тетрафторэтоксигетан образовывался с выходом 66-72%.

В американском патенте US3637477 [20] описано взаимодействие трифторэтанола с хлордиформетаном ( $\text{CHClF}_2$ ) в присутствии KOH (тв.), которое приводило к образованию диформметил 2,2,2-трифторэтилового эфира (т.кип. 29-30°C):



Было установлено, что конверсия хлордифторметана повышалась при значительном избытке трифторэтанола (2-4-х кратном), при повышении давления, а также при добавлении в реакционную смесь воды.

	Параметры	Конверсия $\text{CHClF}_2$ , %
1	70°C, p = 100 kPa	21,4
2	60-90°C, 1,55 МПа, 4 ч	40,2
3	90-100°C, 1,59-1,17 МПа, 20 ч	32
*	80-95°C, 0,79 МПа, 2 ч	53

\* в присутствии воды

В патенте Китая CN101659603 [21] рассмотрено взаимодействие 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанола с фторметилгалогенидами ( $\text{CH}_2\text{FX}$ , X = Cl, Br, I) в различных условиях:

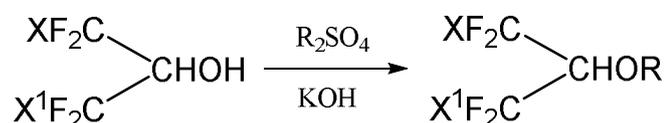


Выход целевого эфира в зависимости от используемого галогенида возрастал в ряду  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  и достигал 85%.

#### 1.4 Взаимодействие полифторалканолов с алкилсульфатами и сульфонатами

Подобно нефторированным спиртам, полифторалканолы образуют простые эфиры при алкилировании диалкилсульфатами.

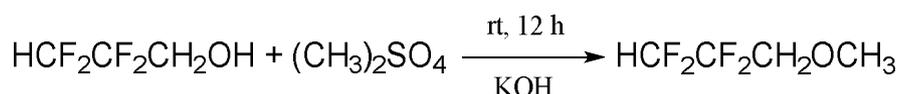
Так в патенте США US3911024 описан синтез метиловых и этиловых эфиров взаимодействием галогенированных изопропанолов (1,1,1,3,3,3-гексафтор-, 1-хлор-1,1,3,3,3-пентафтор- и 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетрафтор-) с диметилсульфатом (или диэтилсульфатом) в присутствии водного KOH (Табл. 1.6) [22]:



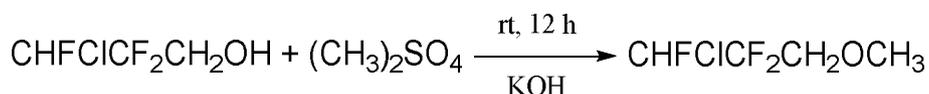
**Таблица 1.6.** Условия синтеза метил(этил)полифторхлоризопропиловых эфиров [23].

Эфир	Условия реакции	Конверсия, %	Т.кип., °С; $n_D^{20}$
$(CF_3)_2CHOCH_3$	нагрев, 30 мин	55,4	50; 1,27505
$(CF_3)_2CHOC_2H_5$	кипячение, 2 ч	36,9	64,2; 1,28981
$(CF_3)CClF_2CHOCH_3$	10°С в процессе прибавления диметилсульфата, затем нагрев при 45-50°С в течении 30 мин.	67	80; 1,32029
$(CClF_2)_2CHOCH_3$	10°С в процессе прибавления диметилсульфата, затем нагрев при 45-50°С в течении 30 мин.	43,5	110; 1,36362

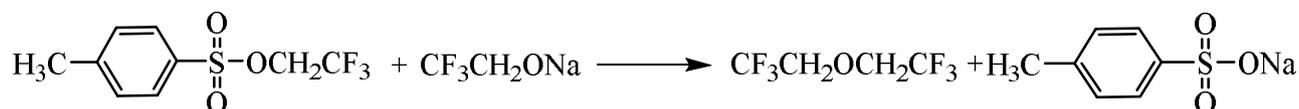
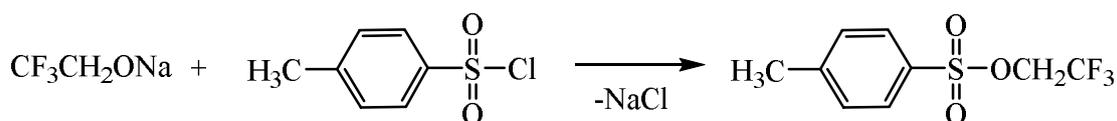
Багналл Р.Д. с сотр. (Bagnall, R.D.) [23] обрабатывали 2,2,3,3-тетрафторпропанол диметилсульфатом в растворе КОН (комнатная температура *rt*, 12 ч), выход 2,2,3,3-тетрафторпропил-метилового эфира составил 83 %:



В этой же работе сообщено о синтезе фторгалогенированных метилпропиловых эфиров для их испытания в качестве потенциальных ингаляционных анестетиков.



О.Шерер и Г.Хан (Schrerer Dr. O., Hahn Dr. H.) [24] также использовали диметилсульфат для получения 1,1,1-трифторэтил метилового эфира (40°С, 1 ч) (пример 3 в Табл. 1.7). Симметричный гексафтордиэтиловый эфир был получен при обработке алкоголята  $CF_3CH_2ONa$  трифторэтиловым эфиром толуолсульфоновой кислоты (100°С, 10 ч) (пример 1 в Табл. 1.7). Одностадийный вариант, согласно которому, смесь алкоголята и *n*-толуолсульфонилхлорида выдерживали в аналогичных условиях, привел к целевому эфиру с более низким выходом 63% (пример 2 в Табл. 1.7).



**Таблица 1.7.** Выходы и характеристики трифторэтилалкиловых эфиров, полученных реакцией спиртов с диметилсульфатом [24].

№	Формула эфира	Выход, %	Т.кип., °С
1	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	85	63.8-64
2	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	63	64
3	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	80-85	31-32

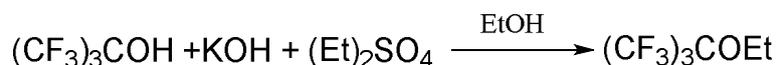
Синтез 2,2,2-трифторэтил метилового эфира метоксилированием тозилата CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> описан В. Ли с соавт. [25]. Взаимодействие CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Cl с 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии KOH (20% водн.) позволяло получать соответствующий тозилат (0°C, 7 ч, 96%). Последующая обработка CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> метилатом натрия (20°C, 6 ч) приводила к целевому эфиру (после ректификации: чистота 99.8 %, выход 88.6%).

Метилловый эфир *n*-толуолсульфонокислоты был использован Цисманом с сотр. для получения метилового эфира 1H,1H,7H-тригидроперфторгептанола (CHF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH) [26] (3,5%-й водн. NaOH, кипячение, 16 ч, выход 40-50%; т.кип. 81-82°C (2 мм. рт. ст., d<sup>20</sup> 1,6323 г/см<sup>3</sup>). Аналогично был получен диэфир CHF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)CHF<sub>2</sub>. Эти эфиры рассматривались как потенциальные растворители, диэлектрики, смазочные и охлаждающие агенты.

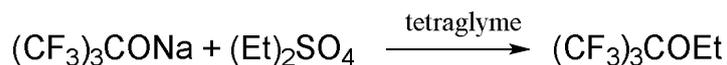
Алкилирование алкоголятов полифторалканолов H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH тозилатами нефторированных спиртов позволило Бажину с сотр. [7] выполнить синтез серии эфиров общей формулы H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OR (KOH, ТГФ, H<sub>2</sub>O, катализатор, -60°C, время по результатам двух стадий 8 ч, выход 87-96 %).



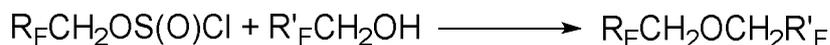
Японскими исследователями были синтезированы двумя методами *F*-*трет*-бутил метилловый и этиловый эфиры взаимодействием перфтор-*трет*-бутилатов натрия и калия с алкилсульфатом [27]. Первый метод заключался в реакции получаемого *in situ* перфтор-*трет*-бутилата калия с диэтилсульфатом в этаноле.



Второй метод включал реакцию предварительно выделенного перфтор-*трет*-бутилата натрия с диалкилсульфатом в тетраглиме.



В работах А. И. Рахимова с сотр. [28, 29, 30] описано получение ди(полифторалкиловых) эфиров взаимодействием полифторалкилхлорсульфитов с полифторированными спиртами. Результаты представлены в Табл. 1.8.



**Таблица 1.8.** Выходы и характеристики ди(полифторалкиловых) эфиров [28].

Формула эфира	Метод <sup>*)</sup>	Выход, %	Т.кип., °С/ мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$d_{20}^4$
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	1	59	103/2	1.3385	1.7344
	2	52	-		
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	1	98	65/1	1.3575	1.6251
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$	1	57	130/1	1.3370	1.8014
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	2	85	83/2	1.3500	1.6790
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$	2	51	95/1	1.3450	1.7310
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$	1	34	130/1	-	-
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$	1	62	110/1	1.3380	1.7647

<sup>\*)</sup> **Метод 1:**  $\text{R}'_F\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CHCl}_3$  (эфир), ДМФА (катализатор),  $\text{RFCH}_2\text{OS(O)Cl}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ , затем т.комн., 1 сут.

**Метод 2:**  $\text{R}'_F\text{CH}_2\text{OH}$ , ТЭА, пентан (гексан),  $\text{RFCH}_2\text{OS(O)Cl}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ , затем т.комн., 1 сут.

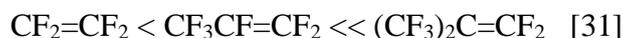
В работе [30] было отмечено, что вариант с использованием ДМФА являлся экономически более выгодным и приводил к более чистому целевому продукту, так как образующаяся по второму методу соль триэтиламмония существенно загрязняла целевые эфиры.

## 2. Присоединение спиртов к алкенам и алкинам

### 2.1. Присоединение спиртов к алкенам

Присоединение спиртов к фторолефинам и фторхлоролефинам во многих случаях протекает достаточно легко.

Реакционная способность полифторалкенов определяется стабилизирующим действием заместителей на карбанион, и изменяется следующим образом в ряду перфторалкенов:



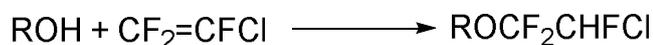
При замене одного атома фтора на галоген относительная реакционная способность повышается:



Впервые о присоединении фторалкенов к спиртам было сообщено в патенте компании DuPont [32]. Тетрафторэтилен и хлортрифторэтилен присоединяли к спиртам в автоклаве при повышенных температурах (50-145°C) в присутствии алкоголятов натрия в качестве катализатора.



В статье Парка и Лэчера [33] исследовано взаимодействие спиртов с хлортрифторэтиленом. Реакцию осуществляли барботированием фторалкена через насыщенный раствор гидроксида калия в спирте:



где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Выход эфиров достигал 70-85%.

В работе [34] описана реакция спиртов (метанола, этанола, *n*-пропанола, *n*-бутанола и *n*-амилового спирта) с ТФЭ, в частности представлено подробное описание получения *n*-бутил-1,1,2,2-тетрафторэтилового эфира.

Реакция ТФЭ с *n*-бутанолом в присутствии основания (10% раствор *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONa) протекала в относительно мягких условиях (0-38°C, давл.) с выходом целевого эфира 81%:



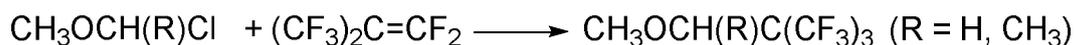
В статье И. Л. Кнунянца [35] рассмотрено взаимодействие перфторизобутилена с метанолом и этанолом. Реакция проходила при комнатной температуре в условиях барботирования перфторизобутилена через спирт при перемешивании. Кроме целевого продукта с достаточно высоким выходом (64,7 для метил-1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)пропилового эфира и 53% для этил-1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)пропилового эфира) в продуктах реакции присутствовали алкеновые производные (8-10%).



где R= CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

В других работах описано взаимодействие перфторизобутилена с 2-хлорэтанолом [36], а также с аллиловым эфиром [37]. В обоих случаях образование эфиров сопровождалось побочными процессами.

Перфторизобутилен в присутствии фторида цезия с хлордиметиловым и метил-1-хлорэтиловым эфирами образовывал метил(перфтор-*трет*-бутил)метиловый (т.кип. 65-67°C, выход 61,5%) и метил-1-(перфтор-*трет*-бутил)этиловый (т.кип. 83-85°C, выход 67,9%) эфиры соответственно [38]:



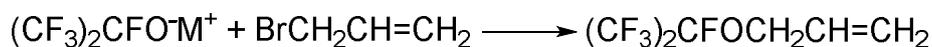
Для присоединения ТФЭ к спиртам, содержащим трифторметильную группу (например 2,2,2-трифторпропанолу) требовались жесткие условия реакции. Этот процесс описан Хенне и Смуком в работе [3] (Табл. 2.1). Для проведения реакции требовалось применение автоклава. Алкоголят из спирта и металлического натрия получали прямо в процессе реакции.

Таблица 2.1.

ROH	Условия процесса	Конв./ выход, %	Т.кип, °C / мм рт. ст.	d <sup>t</sup>
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	180°C, 40 атм, 16 ч	- / 78,5	56.7 / 760	1.4874
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	200°C, 20 атм,	54 / 59	88.2 / 744	1.4087

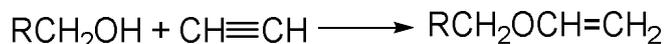
В японском патенте JP3482488 описан способ получения гексафторпропил 2,2,2-трифторэтилового эфира с выходом 89% путем взаимодействия 2,2,2-трифторэтанола с гексафторпропеном в присутствии оснований (H<sub>2</sub>O, 25°C, давление, 24 ч) [39]. В качестве оснований использовались как неорганические (NaOH, KOH, NaN, Ca(OH)<sub>2</sub> и CaH<sub>2</sub>), так и органические (первичные, вторичные и третичные амины) соединения. Было отмечено, что в качестве побочного продукта образовывался 1,2,3,3,3-пентафтор-1-(2,2,2-трифторэтокси)-1-пропена (~10 %).

Интересная особенность взаимодействия алкоголят перфторированных спиртов с аллилгалогенидами отмечена в работе канадских ученых Редвуда и Виллиса. Например, реакция аллилбромида с гептафторизопропилатом цезия приводила к получению продукта замещения по галогену [40].



## 2.2 Присоединение спиртов к алкинам

В общих случаях полифторалканола в присутствии алкоголятов взаимодействуют с ацетиленом с образованием виниловых эфиров:



Так, 1,1,1-трифторизопропилвиниловый эфир был получен Лайоном с сотр. [41] при взаимодействии ацетилена с трифторизопропанолом (содержащим 12% алкоголята калия) при нагревании в ампуле (150°C, 260 psi, 4,5 ч).

Присоединение полифторалканола к ацетилену в газовой фазе (фарфоровая труба, 18-20% ацетата цинка на угле СКЛТМ, 190-200°C, давл. изб. 12-15 мм рт ст) позволило Ростовскому с сотр. [42] получить виниловые эфиры  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ , ( $n=2, 3$ ) с выходом 80 и 92%.

### Список литературы

1. Гудлицкий М., Химия органических соединений фтора, пер. с чешск. под ред. А.Н.Сергеева, ГНТИ ХЛ., М.,**1961**, 372 с.
2. Mason C.T., Allan C.C., Preparation and Properties of some  $\alpha$ -Fluoroethers, J. Am. Chem. Soc., **1956**, 78, 1682-1684.
3. A.L. Henne, M.A. Smook, Fluorinated Ethers, J. Am. Chem. Soc, **1950**, 72, 4378-4379.
4. Williamson, A., On etherification, J. Chem. Soc., **1852**, 4, 229-239.
5. Патент США 2452944 (**1948**), Fluorinated ethers, E.T. McBee, Wm.E. Weesner.
6. Патент США 3465045 (**1969**), Fluorinated vinyl ethers and use thereof, A.G.Pittman, L.W.Wasley; Патент США 3799992 (**1974**), Fluorinated vinyl ethers and use thereof, A.G.Pittman, L.W.Wasley.
7. D.N. Bazhin, T.I. Gorbunova, A.Ya. Zapevalov, V.I. Saloutin, Synthesis of polyfluorinated ethers, Russ. J. Appl. Chem., **2005**, 78(10), 1646-1650.
8. W. Huang, C. Jin, D.K. Derzon, T.A. Huber, J.A. Last, P.P. Provencio, A.S. Gopalan, M. Dugger, D.Y. Sasaki, Synthesis of etherlinked fluorocarbon surfactants and their aggregational properties in organic solvents, J. of Colloid and Interface Sci, **2004**, 272, 457-464.
9. Boutevin, B. Youssef, B., Synthese d'ethers vinyliques a chaine laterale fluoree, Fluorine Chem, 1989, 44(3), 395-412.
10. O.W. Steward, O.R. Pierce, Fluoroalkyl-and 3-(fluoroalkoxy)propylpolysiloxanes, J. Org. Chem., **1961**, 26(8), 2943-2947.

11. A. I. Rakhimov, E. V. Shurutsova, and N. A. Storozhakov, Synthesis of Allyl Ethers Derived from Polyfluorinated Alcohols, Russian Journal of General Chemistry, **2007**, 77(2), 317-318.
12. H. Maciejewski, J. Karasiewicz, B. Marciniak, Efektywna synteza fluorofunkcyjnych (poly-)siloksanow, Polimery, **2012**, 57(6), 449-455.
13. D.Lazzari, M.C.Cassani, G.Solinas, M.Pretto Fluoroalkyl allyl ethers: Useful building blocks for the synthesis of environmentally safer fluorinated multiblock molecules, J. Fluor. Chem., **2013**, 156, 34-37.
14. Патент США 0323672 (**2014**), Perfluoro-t-butoxy allyl and propargyl ethers, I.T. Horvath, K.C. Lau, M.Y. Lui, E. Law, K.C.P. Wong.
15. Boutevin, B., Youssef, B., Boileau, S., Garnault, A.M. Synthese d'ethers et de thioethers allyliques fluores par catalyse par transfert de phase, J. Fluor. Chem, **1987**, 35, 399-410.
16. L. Popova , A. Tsyruhnikova, S. Vershilov, J. Bazarnova, E. Aronova, L. Osetrova, Allyl type monomers for hard surface coating protection, E3S. Web of Conferences, **2019**, 140, 7-14.
17. Патент США 2336921(1943), Fluorine compound, A.F. Benning, J.D. Park.
18. K. Wu, Q.-Y. Chen, Synthesis of trifluoroethyl ethers from 2,2,2-trifluoroethyl chloride (HCFC-133a) in high temperature aqueous medium, J. Fluor. Chem., **2002**, 113, 79-83.
19. Yong J.A., Tarrant P., A New method of preparing of esters of difluoroacetic acid, JACS, **1950**, 72, 1860-1861.
20. Патент США 3637477 (**1972**), Method of preparing of  $\text{CF}_3\text{CHClOCHF}_2$ , L.S.Croix.
21. Патент Китай CN101659603 (**2010**), Method of producing fluoromethyl 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl ether, Weiguo Xu and Hua Li.
22. Патент США 3911024 (**1975**), Fluorinated isopropyl derivatives, L.S.Croix.
23. R.D. Bagnall, W. Bell, K. Pearson, New inhalation anaesthetics: II. Fluorinated methyl propyl ethers, J. Fluor. Chem., **1978**, 11, 93-107.
24. Патент Германии 1076113 (**1960**), Verfahren zur herstellung von 1,1,1-trifluoraethylalkylaethern, O. Dr. Scherer, H. Dr.Hahn, Hoechst AG.
25. Патент Китая 109867612 (**2019**), Method for preparing hydrofluoroether through two-step process, W. Li, D. Zhang, D. Liu, Z. Guo, Zhejiang res inst chemical ind LTD.
26. Патент США 2824141 (**1958**), Fluoroethers, W.A. Zisman, J.G. O'Rear.
27. N. Takada, T. Abe, A. Sekiya, Preparation and physicochemical properties of F-*tert*-butyl alkyl ethers, J
28. А.И. Рахимов, А.В. Налесная, О.В. Вострикова, Синтез ди(полифторалкиловых) эфиров, Ж. прикладной химии, **2004**, 77(9), 1573-1574.

29. A.I. Rakhimov, A.V. Nalesnaya, R.V. Fisechko, Features of catalysis in the reaction of polyfluoroalkyl chlorosulfites with saturated monohydric alcohols, Russ. J. Gen. Chem., **2008**, 78(11), 2075-2081.
30. Патент России 2346926 (**2009**), Способ получения простых полифторалкиловых эфиров, А.И. Рахимов, А.В. Налесная, Р.В. Фисечко, ВолгГТУ
31. Chambers R.D., Fluorine in Organic Chemistry, New York etc. John Wiley and Sons, **1973**, 385 p.
32. Патент США 2409274 (1946), Polyfluoro organic ethers and their preparation, W. E. Hanford, G. W. Rigby, DuPont.
33. J. D. Park, D. K. Vail, K. R. Lea and J. R. Lacher, Polyfluoro Alkyl Ethers and their Preparation, J. Am. Chem. Soc., **1950**, 72, 1550-1552.
34. J.D. Park, M.L. Sharrer, W.H. Breen and J.R. Lacher, The Action of Alkanols on Tetrafluoroethylene, J. Am. Chem. Soc., **1951**, 73, 1329-1330.
35. I.L. Knunyants, L.S. German and B.L. Dyatkin, Reactions of fluoroolefins. 6. Reactions of perfluoroisobutene and perfluoropropene with nucleophilic reagents, Russian Chemical Bulletin, **1956**, 5(11), 1387-1394.
36. R.J. Koshar, Th.C. Simmons, F.W. Hoffman, The addition of alcohols to octafluoroisobutene, J. Am. Chem. Soc., **1957**, 79(7), 1741-1744.
37. Курыкин М.А., Герман Л.С. Реакции *транс*-перфторпентена-2 с алкоголями, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1981**, 11, 2647-2650.
38. Делягина Н.И., Дяткин Б.Л., Кнунянц И.Л., Взаимодействие перфтор-*трет*-бутиланиона с  $\alpha$ -галогенэфирами и имидиолгалогенидами, Ж. Орг. Хим., **1974**, 10(5), 935-937.
39. Патент Японии JP3482488 (**2003**), Method for producing fluorine-containing ether compound, J. Murata, A. Sekiya, M. Tamura.
40. Redwood M.E., Willis C.J., Fully fluorinated alkoxides. Part II. Ethoxides, propoxides, and butoxides., Can. J. Chem., **1967**, 45(4), 389-395.
41. Патент США 2749369 (**1956**), Fluorinated ethers and method of producting, J.A. M.Lyon.
42. АС СССР 784191 (**1982**). Способ получения фторсодержащих виниловых эфиров, Е.Н. Ростовский, Л.Д. Будовская, В.Н. Иванова.