

УДК 547.221

**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.
СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
ФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ С ДИАЗОМЕТАНОМ,
ПРИСОЕДИНЕНИЕМ ПОЛИФТОРАЛКИЛИОДИДОВ К АЛКЕНАМ,
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ, ПРИСОЕДИНЕНИЕМ
ПЕРФТОРАЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ К АЛКЕНАМ И ПИРОЛИЗОМ
ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРФТОР-2-АЛКОКСИПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ**

С.В. Вершилов^а, В.В. Корнилов, А.С. Цырульникова^{а,б}, Л.М. Попова^{а,б}, Н.В. Лебедев^б

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

^б Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Новороссийская 48, Санкт-Петербург, 194021 Россия

Аннотация: Во второй части обзора рассмотрено получение фторсодержащих простых эфиров взаимодействием фторированных спиртов с диазометаном, присоединением полифторалкилиодидов к алкенам, межмолекулярной дегидратацией, присоединением перфторалкилгипогалогенитов к алкенам и пиролизом производных перфтор-2-алкоксипропионовых кислот. Приведены условия синтезов и возможные механизмы реакций для отдельных методов.

Ключевые слова: диазометан, перфторалкилиодиды, фторсодержащие спирты, межмолекулярная дегидратация, перфторалкилгалогениды, перфтор-2-алкоксипропионовые кислоты, перфторалкилвиниловые эфиры.

Введение

В первой части обзора [1] были описаны два общих метода получения фторсодержащих простых эфиров – алкилирование спиртов (алкил- и алкенилгалогенидами, алкилсульфатами и алкилсульфонатами) и присоединение спиртов к алкенам и алкинам.

В настоящей статье рассмотрены ряд других методов получения фторсодержащих простых эфиров, а именно:

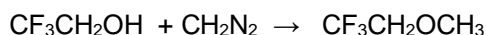
- взаимодействие фторированных спиртов с диазометаном,

- присоединение полифторалкилиодидов к алкенам
- реакции межмолекулярной дегидратации,
- присоединение перфторалкилгипогалогенидов к алкенам
- пиролиз производных перфтор-2-алкоксипропионовых кислот

Часть этих методов имеют преимущественно лабораторное применение. Другие, как например пиролиз производных перфтор-2-алкоксипропионовых кислот, имеют широкое применение в промышленности.

1. Получение метилфторалкиловых простых эфиров реакцией фторсодержащих спиртов с диазометаном

Одно из первых упоминаний о реакции фторсодержащих спиртов с диазометаном встречается в работе А. Хенне и М. Смука в 1950 г. [2]. Авторы осуществили взаимодействие 2,2,2-трифторэтилового эфира с диазометаном, который был растворен в петролейном эфире. Реакцию проводили при температуре -10°C до полного исчезновения желтого цвета раствора. В результате реакции был получен соответствующий метил-2,2,2-трифторэтиловый эфир с выходом 27%.



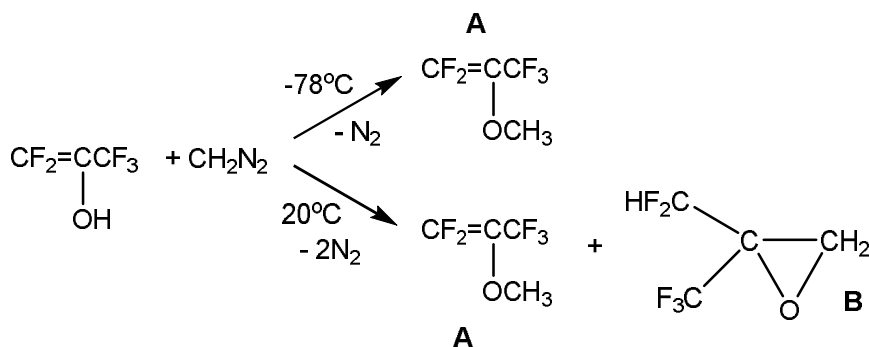
Добавление в процесс $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ (изопропоксида алюминия) в качестве "кислого" катализатора позволяло повысить выход до 75%, однако полученный продукт содержал трудно отделяемую примесь углеводорода. Применение других растворителей, в частности бициклогексила, позволяло только незначительно увеличить выход эфира (30%).

Х. Адольф и М. Камлет [3] описали взаимодействие раствора диазометана в эфире с 2,2-динитро-2-фторэтанолом. Продуктом реакции являлся ожидаемый 2,2-динитро-2-фторэтилметилэфир. Авторы отметили, что 2,2-динитро-2-фторэтанол активно реагировал с диазометаном в эфире только в присутствии эфирата трифторида бора как катализатора, при этом конверсия спирта и выход целевого метилового эфира (т.кип. $45^{\circ}\text{C}/3\text{мм рт. ст.}$) были низкими.

В работе А.Ф. Елеева и В.Ф. Черстокова с соавторами [4] рассмотрены реакции перфторпинакона с растворенным в диэтиловом эфире диазометаном при комнатной температуре. Авторами были получены как монометилэфир (т.кип. 135°C , выход 85%), так и диметилэфир (т.пл. $50\div 51^{\circ}\text{C}$, выход 60%) эфиры перфторпинакона.

Взаимодействие пентафторпропен-2-ола (в енольной форме) с диазометаном в дибутиловом эфире по сообщению И.Л. Кнунянца с соавт. [5] приводило к различным

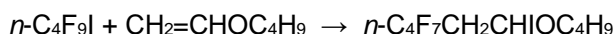
продуктам в зависимости от условий проведения синтеза. Так при температуре -78°C с выходом 45% получали пentaфтор-*изо*-пропенилметилловый эфир «А» (т.кип. 32°C), а при 20°C – смесь пentaфтор-*изо*-пропенилметиллового эфира «А» и оксирана «В» (60 и 40%, по данным ГЖХ).



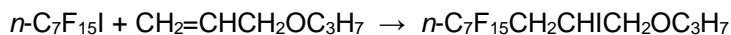
2. Присоединение полифторалкилиодидов к алкенам

Использование перфторалкилиодидов в реакциях с алифатическими ненасыщенными эфирами позволяет вводить перфторалкильный фрагмент в субстрат, уже имеющий простую эфирную связь.

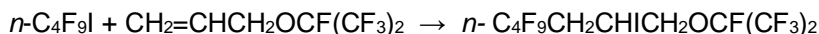
Так, в статье 1992 г. К. Дапремонт и К. Аматора [6] исследована реакция присоединения *n*-перфторбутил иодида ($\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$) к нефторированному винилловому эфиру при электрохимической активации с получением соответствующего эфира с выходом 89%.



В патенте М. Кнелла и Н. Брейса [7] описано присоединение 1-иодоперфторгептана к аллил-*n*-пропиловому с получением *n*-пропил 2-иодо-1,1,2,3,3-пентагидроперфтордецилового эфира в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН) в качестве инициатора. Обработка реакционной смеси в течение 12 часов при температуре 70°C приводила к целевому продукту с выходом 71%.



Подобным образом Н. Брейсом [8] был получен продукт присоединения 1-иодоперфторбутана к аллил-перфтор-*изо*-пропиловому эфиру (инициатор АИБН) с выходом 75%.



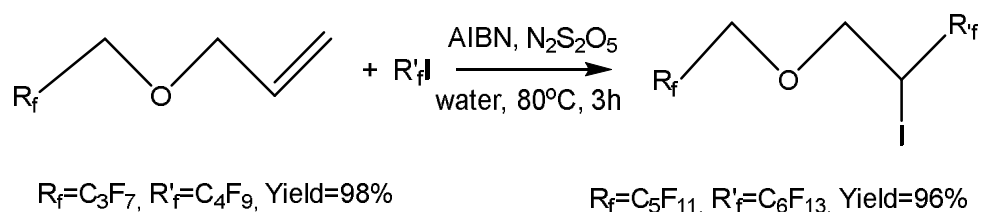
Присоединение перфторалкилиодида по аллильному фрагменту полиэтиленгликолей при более высокой температуре (170°C) было осуществлено Х. Мейнертом с соавт. [9].



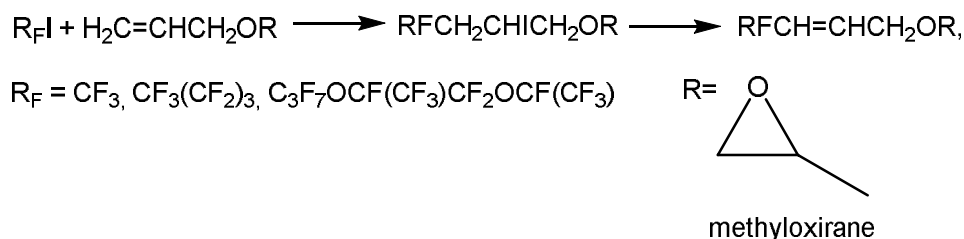
R = CH₂(OC₂H₄)_m, где m=7,12,17.

Д. Лаззари с сотр. [10] провели синтез ряда фторсодержащих эфиров «блочного» строения, в частности 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил 4,4,5,5,6,6,7,7,7-нонафторгептилового и 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторнонил 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-ундекафторгексилового эфиров.

Указанные эфиры получали по реакции аллил полифторалкиловых эфиров с перфторалкилиодидами (C₄F₉I, C₆F₁₃I) с последующим деиодированием. Реакции проводили в водной среде в присутствии иницирующей системы (Na₂S₂O₅, АИБН) при умеренной температуре (80°C). Продолжительность синтезов составляла 3 часа. Выход аддуктов был высоким (95-98%).



В. И. Салоутин с соавт. [11] проводили перфторалкилирование глицидилового эфира перфторалкилиодидами в водном ацетонитриле в присутствии Na₂S₂O₄ (атмосфера аргона, 0÷5°C, 1 ч, выход 68-75%).



3. Получение фторсодержащих простых эфиров методом межмолекулярной дегидратации спиртов

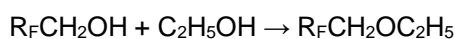
Фторсодержащие спирты менее склонны к образованию простых эфиров под действием дегидратирующих агентов, чем их не содержащие фтор аналоги. А. Хенне и М. Смуки в своей работе [2] сообщали о неудачной попытке получения фторсодержащих

простых эфиров межмолекулярной дегидратацией спиртов на примерах 2,2,2-трифторэтанола и 3,3,3-трифторпропанола.

В статье В. А. Комарова с соавт. [12] также было отмечено, что действие серной кислоты или фосфорного ангидрида на 2,2-дифтор-2-нитроэтанол не приводило к образованию соответствующего эфира.

Однако, в ряде случаев фторсодержащие спирты могут реагировать с другими спиртами в присутствии дегидратирующих средств, таких как концентрированная серная кислота (H_2SO_4), метансульфоная кислота (CH_3SO_3H), *n*-толуолсульфоная кислота или ледяная уксусная кислота.

Так, Х. Мураматсу с сотр. [13] получили этиловые эфиры моно- (т.кип. $75\div 76^\circ C$), ди- (т.кип. $66\div 67^\circ C$) и трифторэтанола (т.кип. $50\div 51^\circ C$), с умеренными выходами при нагревании этанола и соответствующего фторсодержащего спирта в присутствии серной кислоты.



$R_F = H_2FC-$ (Выход 30%), HCF_2- (Выход 55%), CF_3- (Выход 18%).

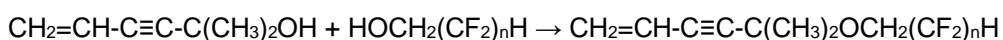
В работе [14] описано взаимодействие 2,2-динитро-2-фторэтанола с 1-бром-1,1,4-тринитро-4-азапентанолом-5 в присутствии концентрированной серной кислоты (94%) при $0\div 10^\circ C$ в течение 2 ч. Реакция приводила к получению несимметричного простого эфира (т.пл. $50\div 53^\circ C$) с выходом 70%.



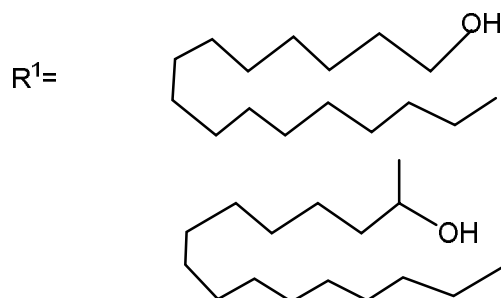
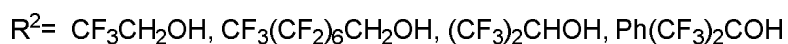
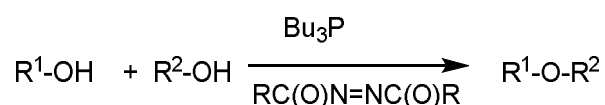
$R = BrC(NO_2)_2CH_2CH_2-$.

Как было отмечено авторами цитируемой работы, преимущественное образование несимметричного эфира происходило при использовании избытка 2,2-динитро-2-фторэтанола и концентрации серной кислоты 80–90%. В случае эквимольных количеств реагентов образовывалась смесь симметричных и несимметричного эфиров.

В работе В.В. Коршака с сотр. [15] было отмечено, что третичные винилэтинилкарбинолы в присутствии минеральных кислот образовывали со спиртами простые эфиры легче, чем первичные спирты. Было показано, что при взаимодействии диметилвинилэтинилкарбинола с рядом полифторированных спиртов (H_2SO_4 , $20\div 40^\circ C$, 20 ч) получались соответствующие полифторалкиловые эфиры с умеренным выходом (40-60%).



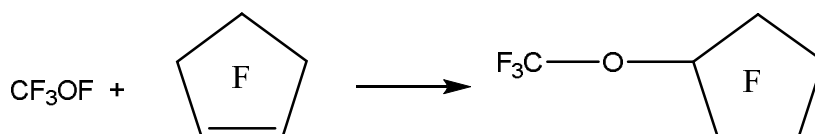
Модифицированный Дж. Фальком с сотр. [16] вариант конденсации Мицунобу, открыл возможность получения несимметричных полифторсодержащих простых эфиров конденсацией спиртов с полифторированными первичными, вторичными и третичными спиртами в относительно мягких условиях. Конденсация нефторированного и полифторированного спиртов в безводном бензоле в присутствии 1,1'-(азодикарбонил)дипиперидина (ADDP) и три-*tert*-бутилфосфина (Bu₃P) приводила к целевым эфирам с выходом от среднего (33-55%) до высокого (83-96%) в зависимости от строения нефторированного спирта.



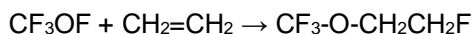
4. Присоединение перфторалкилгипогалогенитов к алкенам

Одним из первых сообщений о взаимодействии перфторалкилгипогалогенитов с алкенами является статья Р. Портера и Д. Кэди, опубликованная в 1957 г. [17]. Попытки получения трифторметил пентафторэтилового эфира реакцией трифторметилгипофторита с тетрафторэтиленом были неудачными. В результате реакции получался либо твердый полимер, либо смесь оксида углерода и тетрафторметана.

В то же время использование менее реакционноспособного перфторциклопентена привело к получению целевого перфтор(метоксициклопентана) с почти количественным выходом.

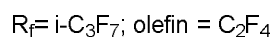
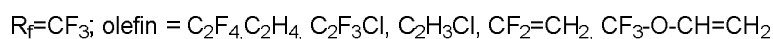
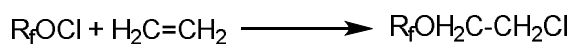


В 1959 г. в статье Д. Алисона и Д. Кэди [18] было описано взаимодействие трифторметилгипофторита с этиленом с получением трифторметил 2-фторэтилового эфира. Для успешного проведения реакции с выходом близким к количественному требовалось четырехкратное разбавление этилена азотом и облучение УФ в течение 12 часов.

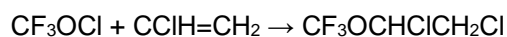
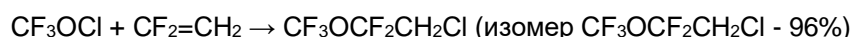


При отсутствии разбавления смешение исходных реагентов приводило к взрыву после небольшого индукционного периода.

В статье Л. Андерсона с соавторами [19] описаны реакции полифторалкилгипохлоритов с различными алкенами, которые приводили к соответствующим простым эфирам с высоким выходом (>90%).



По мнению авторов цитируемой работы, атом хлора молекулы гипофторита преимущественно присоединяется к атому углерода при двойной связи, который обладает наибольшей электронной плотностью. Поэтому взаимодействие трифторметилгипохлорита с 1,1-дифторэтиленом и винилхлоридом протекает практически селективно.



В случаях, когда разница между плотностью электронов на атомах углерода при двойной связи была невелика (например, в молекуле хлортрифторэтилена) наблюдается образование двух изомеров.



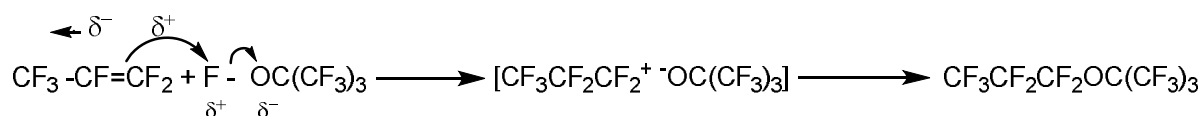
Это предположение также подтверждено в работе [20], где приведены результаты исследования взаимодействия гексафторпропилена с трифторметилгипохлоритом при 0°C с получением двух аддуктов.



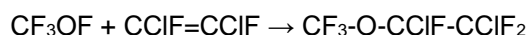
Использование реакции перфторалкилгипофторитов с перфторалкенами позволяет в ряде случаев синтезировать полностью фторированные простые эфиры. Так, С. Той и Р. Стрингхем [21] получили перфтор-*n*-пропил перфтор-*трет*-бутиловый эфир реакцией перфтор-*трет*-бутилгипофторита с гексафторпропеном. При этом содержание изомера, имеющего перфтор-*n*-пропиловый фрагмент, превышало 95%.



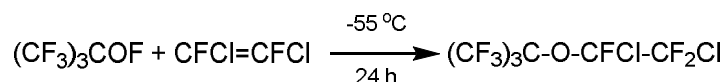
Авторы указанной работы предположили, что реакция могла протекать через электрофильную атаку группы О-Ф с последующим присоединением флорониум иона.



В патенте Италии [22] показано, что взаимодействие трифторметилгипофторита с 1,2-дихлордифторэтиленом при -70°C привело к получению трифторметил 1,2-дихлортрифторэтилового эфира с выходом 60%:



В статье Ч. Лю с соавт. [23] приведено описание реакции получения перфтор-трет-бутил 1,2-дихлортрифторэтилового эфира при -55°C с выходом 91%.

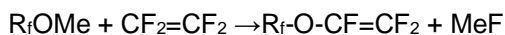


5. Пиролиз производных перфтор-2-алкокси-пропионовой кислоты

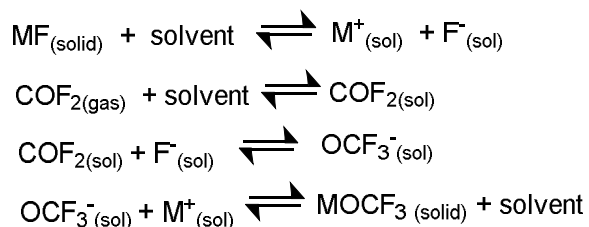
Большинство известных методов синтеза фторсодержащих эфиров не подходят для получения перфторалкилвиниловых эфиров ($\text{R}_f\text{-O-CF}=\text{CF}_2$), которые являются ключевыми мономерами в производстве высокофторированных сополимеров с уникальными свойствами.

Для получения ряда соединений, например, перфторметилвинилового эфира возможно применение дегалогенирования перфторалкиловых эфиров 1,2-дихлортрифторэтана, которые можно получить присоединением перфторгипогалогенитов к алкенам (см. гл. 4).

Кроме того, Ч. Фрицем и С Селманом [24, 25] упоминалась возможная реакция алколюлятов перфторированных спиртов с тетрафторэтиленом.



В 1965 г. М. Рэдвуд и С. Виллис [26] сообщили о получении трифторметилатов ряда щелочных металлов взаимодействием карбонилфторида с фторидами металлов в ацетонитриле:



Где M=K, Rb, Cs.

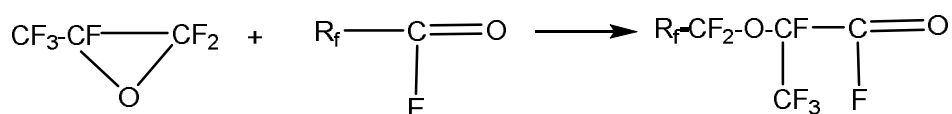
Трифторметилаты калия, рубидия и цезия были выделены и описаны как устойчивые твердые кристаллические соединения. Попытки получить при этих условиях алкоголяты лития или натрия были безуспешными.

В 1967 г. М. Рэдвудом и С. Виллисом были получены также алкоголяты щелочных металлов (K, Rb, Cs) пентафторэтанола, *n*-гептафторпропанола, гептафторизопропанола и нанофторбутанола [27].

Однако, работ, описывающих возможный синтез перфторалкилвиниловых эфиров реакцией алкоголятов перфторированных спиртов с тетрафторэтиленом или хлорфторэтиленами, авторам настоящего обзора найти не удалось.

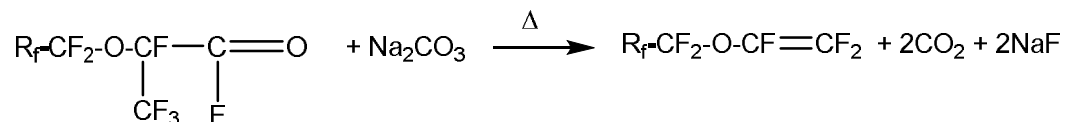
На сегодняшний день единственным практическим методом получения широкого спектра перфторалкилвиниловых эфиров является пиролиз фторангидридов или солей перфтор-2-алкокси-пропионовых кислот. Краткое описание метода приведено в книге Ш. Ебнесаджада на примере синтеза перфторпропилвинилового эфира [28].

На первой стадии процесса оксид гексафторпропилена (ОГФП, HFPO , Hexafluoropropylene oxide) взаимодействует с перфторированными ацилфторидами в присутствии фтор-аниона (например, фториды щелочных металлов) с образованием перфтор-2-алкокси-пропионил фторида.



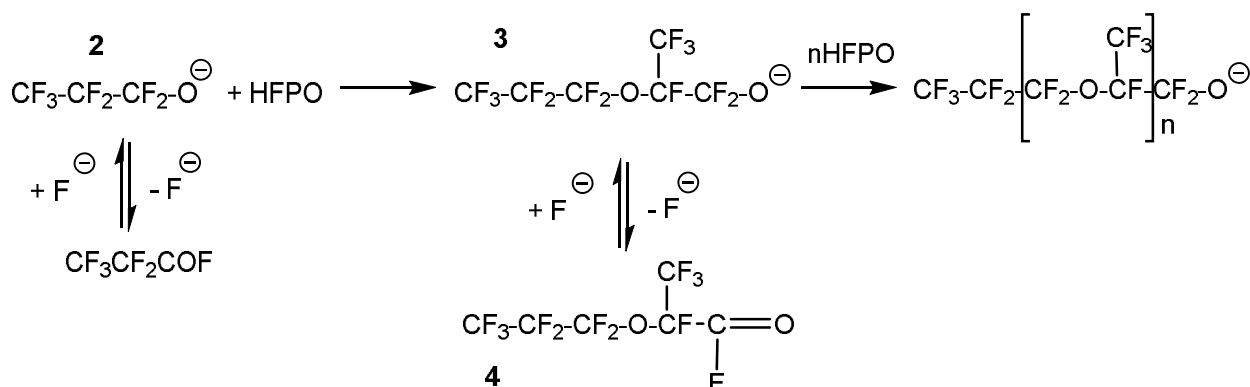
На второй стадии перфтор-2-алкокси-пропионил фторид взаимодействует с кислородсодержащей солью (карбонаты, сульфаты) щелочного или щелочноземельного

металла при повышенной температуре. Интервал применяемых температур зависит от природы соли. В ряде случаев перфтор-2-алкокси-пропионил фторид переводят в соль щелочного или щелочноземельного металла, которую затем подвергают декарбоксилированию. Часто эту стадию процесса обозначают как стадию пиролиза.



Возможный механизм реакции ОГФП с перфторацилфторидами представлен в работе Г.Миллауэра с соавт. [29] на примере получения фторангидрида 2-перфторпропокси-пропионовой кислоты.

На начальной стадии перфторпропионил фторид может переходить в равновесную форму иона перфторпропоксида **2**, который взаимодействует с одной молекулой ОГФП с образованием алкоксида **3**. Далее алкоксид **3** в зависимости от условий процесса может или взаимодействовать со следующей молекулой ОГФП или после отщепления одного фторид-иона превратиться в фторангидрид 2-перфторпропоксипропионовой кислоты **4**.



Одним из первых примеров получения перфторвиниловых эфиров методом пиролиза является патент Ч. Фрица, Э. Мура и С. Селмана в [24]. В этом патенте описано получение перфторметилвинилового, перфторэтилвинилового, перфтор-*n*-пропилвинилового (PPVE) и некоторых других эфиров.

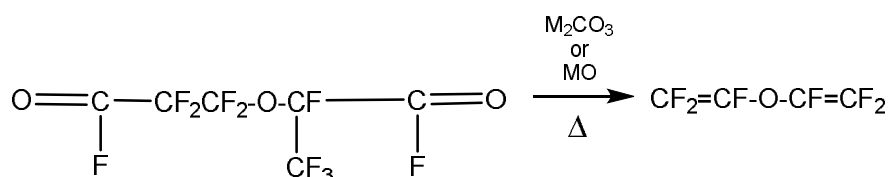
Взаимодействие перфторацилфторида с ОГФП проводили в присутствии катализатора в инертном полярном растворителе. В качестве катализатора применяли активированный уголь, фториды щелочных металлов, фторид серебра или четвертичную соль аммония.

Вторую стадию пиролиза проводили при температурах от 100 до 600°C. В примерах описано применение сульфата натрия, сульфата калия, карбоната цезия и ряда других солей.

Процесс проводили в среде полярного растворителя (диметиловый эфир этиленгликоля, ацетонитрил, а также диметилсульфоксид или N-метилпирролидон) с добавлением каталитических количеств фторидов щелочных металлов или четвертичного аммония.

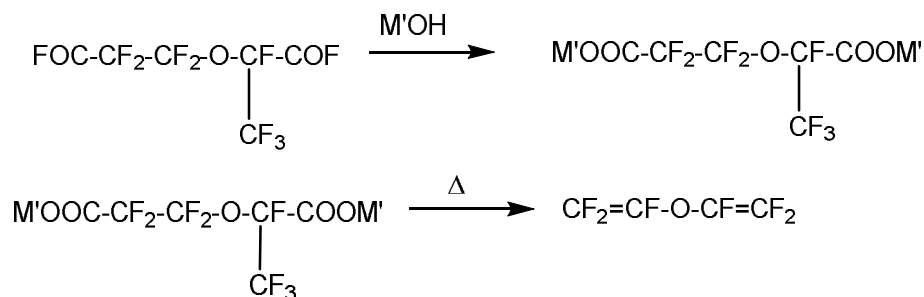
Синтез перфторалкилвинилового эфира из полученного ацилфторида проводили двумя методами:

1) При контакте сухой кислородсодержащей соли щелочного металла или оксида цинка с фторангидридом перфтор-2-метил-3-окса-адипиновой кислоты при температуре 250÷350°C.



M=щелочной металл или цинк.

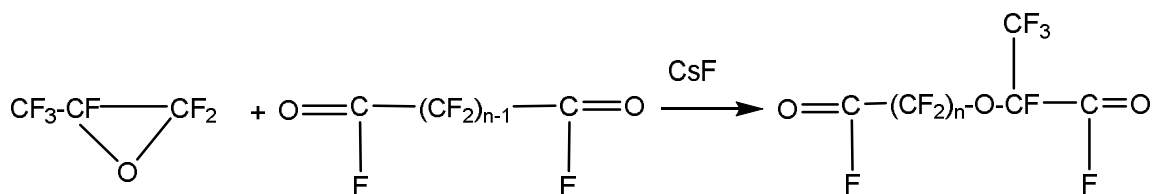
2) Фторангидрид перфтор-2-метил-3-окса-адипиновой кислоты обрабатывали водным раствором гидроксида щелочного металла с получением соответствующей соли. Полученную соль подвергали пиролизу при 250÷270°C.



M'-щелочной металл.

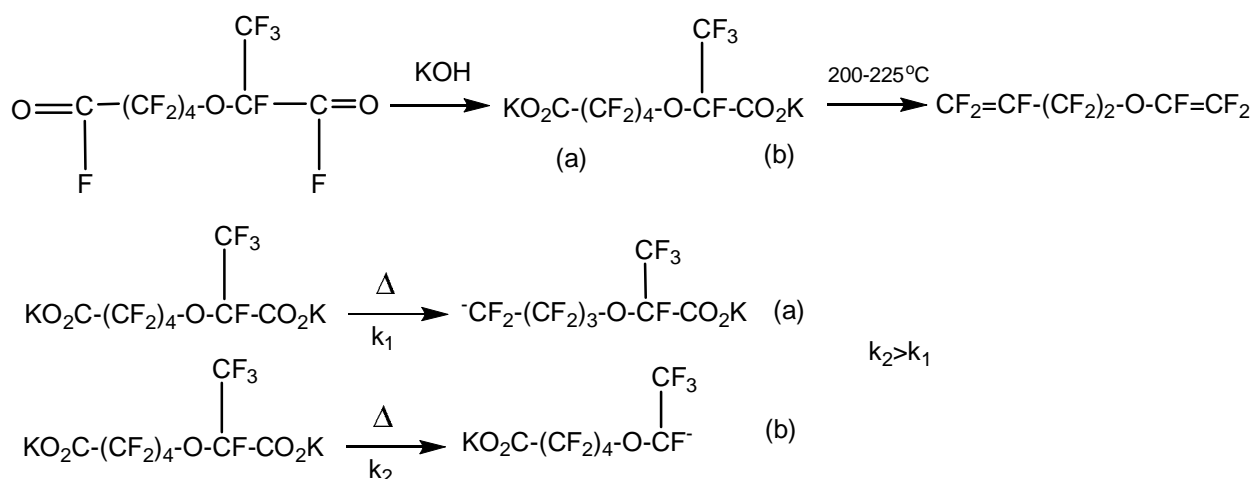
P. Салливаном была показана возможность монодекарбоксилирования солей дикарбоновых кислот с образованием перфторалкилвиниловых эфиров, содержащих карбоксильную группу [32].

Несимметричные диацилфториды были получены в результате присоединения ОГФП к фторангидридам перфторглутаровой и перфторянтарной кислот с получением несимметричных аддуктов.

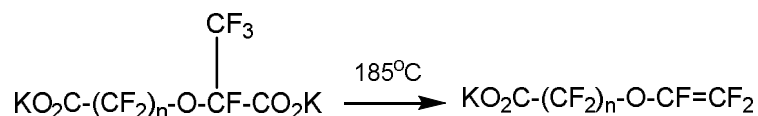


$n=3,4$; выход $\sim 70\%$

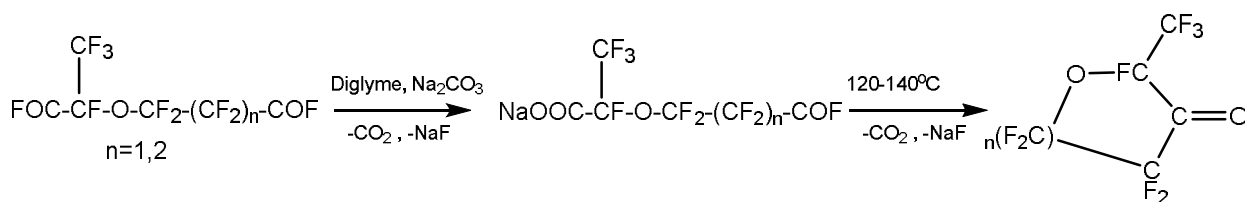
При исследовании процесса пиролиза полученных солей было установлено, что при пониженной температуре $185\div 200^\circ\text{C}$ происходит монодекарбоксилирование с преимущественным декарбоксилированием карбонильной группы, имеющей трифторметильную группу в α -положении. Автор объяснял это стабилизирующей ролью α - CF_3 группы в образовании промежуточного карбаниона.



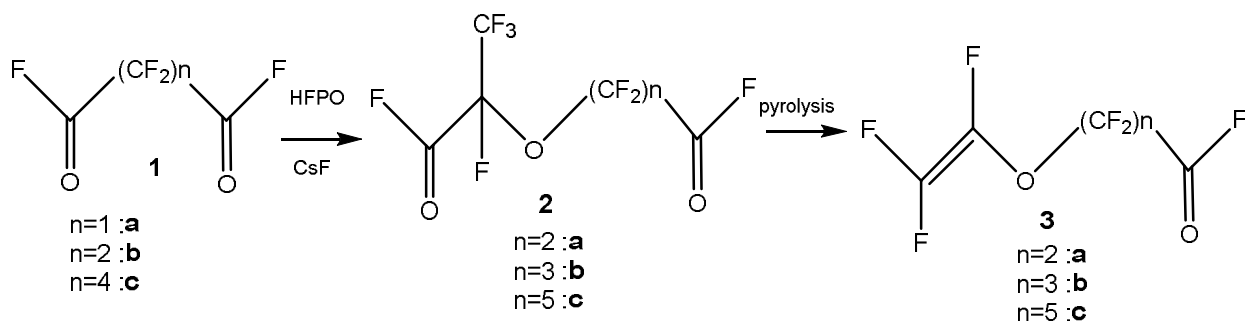
Следует отметить, что выход полученной таким образом калиевой соли перфтор-6-окса-окт-7-еновой кислоты был невысок ($\sim 25\%$).



В случае перфтор-окса-алкандикарбоновых кислот, имеющих 6-7 атомов в цепи, пиролиз их солей протекает преимущественно с образованием циклических соединений. [33]. Так, при пиролизе диацилфторидов, полученных в результате присоединения ОГФП к фторангидридам перфтормалоновой и перфторянтарной кислот, наблюдалось образование перфтор-2-метилоксалан-3-она и перфтор-2-метилпиран-3-она, соответственно.



Процесс монодекарбоксилирования, позволяющий избежать циклизации при получении виниловых эфиров пиролитическим методом, описан в статье М. Ямабе [34].



Ацилфториды **1(a-c)** были обработаны ОГФП в присутствии обезвоженного фторида цезия с получением промежуточных дифторангидридов 2-(перфторалкокси)-2,3,3,3-тетрафторпропионовой кислоты **2(a-c)**.

Стадию пиролиза проводили в газовой фазе путем пропускания разбавленных паров асимметричных диацилфторидов **2(a-c)** через зону пиролиза. Температуры, состав разбавителя и другие параметры реакций приведены в таблице.

No	Исходное соединение 2	Температура (°C)	Разбавитель	Объемное соотношение газов	Объемная скорость (min. ⁻¹)	Конверсия (%)	Селективность 3a-c (%)	
							3a	3b
1	2a	295	N ₂	1/6	2.2	18.5	3a	79
2	2a	300	N ₂ /SO ₂ (4:1)	1/6	2.2	14.3	3a	83
3	2a	300	Air/H ₂ O (1000:5)	1/20	6.5	22.5	3a	92
4	2b	295	N ₂	1/6	2.2	19.5	3b	85
5	2b	300	N ₂ /SO ₂ (4:1)	1/6	2.2	15.0	3b	85
6	2b	300	Воздух/H ₂ O (1000:5)	1/6	6.5	20.0	3b	85
7	2b	370	N ₂	1/6	2.2	80.0	3b	85
8	2c	290	N ₂	1/6	2.2	20.3	3c	83
9	2c	300	N ₂ /SO ₂ (4:1)	1/6	2.2	14.5	3c	81
10	2c	300	Воздух/H ₂ O (1000:5)	1/6	6.5	25.0	3c	89
11	2c	370	N ₂	1/6	2.2	78.5	3c	32

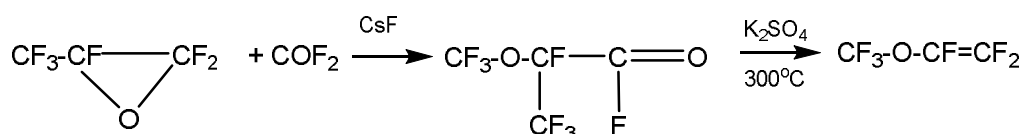
В статье В. Бардина и Х. Фрона [35] приведена типовая методика получения перфторалкилвиниловых эфиров на примере перфторпропилвинилового эфира (PPVE, $C_3F_7OCF=CF_2$) пиролизом при $300\div 350^\circ C$ натриевой соли соответствующей кислоты, которая была предварительно высушена в течение 4-х часов при $150^\circ C$.



В патенте Дж. Харриса [36] описан синтез перфтор-2-метоксипропионилфторида, а также различных перфторалкилвиниловых эфиров из соответствующих перфтор-2-алкоксипропионил фторидов пиролизом при пропускании через слой сульфата калия. Другой метод получения эфиров заключался в нагревании предварительно полученных из перфтор-2-алкоксипропионил фторидов калиевых солей перфтор-2-алкокси-пропионовых кислот.

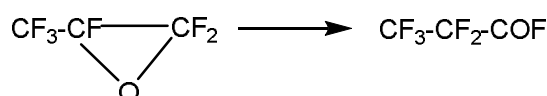
В качестве примера в данном патенте приведен синтез перфтор-2-метоксипропионил фторида (т.кип. $10\div 12^\circ C$) взаимодействием карбонилфторида с ОГФП (CsF, диглим, автоклав, $-80^\circ C$, $75^\circ C$, 4 ч) с выходом около 70%.

На следующей стадии при пропускании перфтор-2-метоксипропионил фторида через слой сухого K_2SO_4 ($300^\circ C$, время контакта 10 мин) был получен перфторметилвиниловый эфир (т. кип. $-22^\circ C$, 60%).



В другом примере этого патента показано, что при использовании сухой калиевой соли перфторметоксипропионовой кислоты выход винилового эфира составил 80% при более низкой температуре пиролиза ($185\div 215^\circ C$, 24 ч). Подобным же образом пиролизом калиевой соли был получен перфторпропилвиниловый эфир с выходом 79%.

В ряде случаев фторангидрид 2-перфторпропоксипропионовой кислоты синтезировали непосредственно из ОГФП. В этих процессах перфторпропионил фторид образовывался *in situ* изомеризацией молекулы ОГФП в присутствии фтористого цезия или других источников фторид иона [29].



Для изомеризации ОГФП в перфторпропионил фторид, помимо фторидов щелочных металлов, могут быть использованы алкиламины. Пример такого синтеза приведен в статье

Н. Ишикава с сотр. [37]. В смесь тетраметилмочевины ((Me₂N)₂CO) и диглима при - 70°C добавляли ОГФП. Затем температуру смеси доводили до комнатной и перемешивали в течение 3-х часов. Выход перфтор-2-пропоксипропионил фторида составлял около 70%.

В патенте Е. Мура [38], фторангидрид 2-перфторпропоксипропионовой кислоты был получен при обработке ОГФП фторидом серебра или иодидом тетраэтиламония в ацетонитриле при 0°C.

Как было неоднократно отмечено выше, отсутствие следов воды при проведении пиролиза является важным фактором для получения перфторированных виниловых эфиров.

Образующиеся в присутствии следов воды перфтормоногидроалканы являются побочными продуктами в процессах получения виниловых эфиров, и снижают выход [32]. В то же время, некоторые исследователи рассматривают пиролиз солей или фторангидридов перфторированных эфирокислот в присутствии влаги (либо другого источника ионов водорода) как способ получения гидропроизводных [39, 40]. Обработка натриевых или калиевых солей, перфторированных моно- и дикарбоновых кислот, чаще всего в этиленгликоле при 120÷170°C, приводит к продуктам декарбоксилирования и образованию терминальных моно- и дигидросоединений.

Список литературы

1. S. Vershilov, V. Kornilov, A. Tsyrunnikova, L. Popova, N. Lebedev, Fluorinated ethers. Communication 1. Preparation of ethers by Williamson reaction and the addition of alcohols to alkenes and alkynes, Fluorine notes, **2021**, 3(136), DOI: 10.17677/fn20714807.2021.03.01.
2. A.L. Henne, M.A. Smook, Fluorinated Ethers, J. Am. Chem. Soc., **1950**, 72, 4378-4379.
3. H.G. Adolph, M.J. Kamlet, Fluoronitroalkanes. IV. Some reactions of 2-fluoro-2,2-dinitroethanol, J. Org. Chem., **1969**, 34, 45-50.
4. А.Ф. Елеев, Г.А. Сокольский, В.Ф. Черстков, И.Л. Кнунянц, Эфиры перфторпинакона, Изв. АН СССР, сер. хим., **1980**, 2, 451-453.
5. Р.А. Беккер, Г.Г. Меликян, Б.Л. Дяткин, И.Л. Кнунянц, Полифторированные енолы и их производные. V. Реакции перфторпропен-2-ола с арилдиазониевыми солями и алифатическими диазосоединениями, Ж. орг. хим., **1976**, 12(7), 1377-1379.
6. C. Dapremont, P. Calas, A. Commeyras, C. Amatore, Radical chain addition of iodo-perfluoroalkanes to ethylenic or acetylenic substrates. Comparison of rates of iodine atom transfer from C₄F₉I to σ-vinyl and σ-alkyl α-F radicals, Journal of Fluorine Chemistry, **1992**, 56, 249-258.
7. M. Knell, N.O. Brace, Patent US3843735, **1974**.

8. N.O. Brace, Syntheses with perfluoroalkyl radicals from perfluoroalkyl iodides. A rapid survey of synthetic possibilities with emphasis on practical applications. Part one: alkenes, alkynes and allylic compounds, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1999**, 93, 1-25.
9. H. Meinert, P. Reuter, J. Mader, L. Haidmann, N. Northoff, Synthesis, interfacial active properties and toxicity of new perfluoroalkylated surfactants, *Biomater., Artificial Cell & Immob. Biotech.*, **1992**, 20(1), 115-124.
10. D. Lazzari, M.C. Cassani, G. Solinas, M. Pretto, Fluoroalkyl allyl ethers: Useful building blocks for the synthesis of environmentally safer fluorinated multiblock molecules, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2013**, 156, 34-37.
11. D.N. Bazin, T.I. Gorbunova, A.Ya. Zapevelov, V.I. Saloutin, One-step Synthesis of Epoxy(perfluoroalkyl)alkenes, *Russ. J. Org. Chem.*, **2009**, 45(4), 491-495.
12. В.А. Комаров, А.В. Фокин, К.В. Фросина, Х.А. Абдулганиева, Реакционная способность некоторых дифторнитросодержащих спиртов, *ЖОХ*, **1967**, 37(3), 684-686.
13. H. Muramatsu, H. Kimoto, K. Inukai. The addition reactions of fluoroalkyl ethyl ethers to perfluoropropene, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1969**, 42(4), 1155-1158.
14. А.Г. Корепин, Р.Г. Гафуров, Л.Т. Еременко, Реакции N-метилонитрамино в кислых средах, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1974**, 2, 474-477.
15. А.М. Полякова, М.Д. Сучкова, К.А. Магер, В.В. Коршак, Синтез фторсодержащих простых эфиров диметилвинилэтинил-карбинола, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1983**, 3, 625-626.
16. J.R. Falck, J. Yu, H.-S. Cho, A Convenient Synthesis of Unsymmetric Polyfluoroethers, *Tetrahedron. Lett.*, **1994**, 35(33), 5997-6000.
17. R.S. Porter, G.H. Cady. Some Chemical Reactions of Trifluoromethyl Hypofluorite, *JACS*, **1957**, 79(21), 5625-5627.
18. J. Allison, G. Cady, Reactions of trifluoromethyl hypofluorite with organic compounds, *JACS*, **1959**, 8(5), 1089-1091.
19. L.R. Anderson, D.E. Young, D.E. Gould, R. Juurik-Hogan, D. Nuechterlein, W.B. Fox, Perhaloalkyl Hypochlorites and Pentafluorosulfur Hypochlorites. IV. Reactions with Olefins, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 3730-3733.
20. Д.Д. Молдавский, В.Г.Темченко, В.И.Слесарева, Г.Л. Антипенко, Присоединение некоторых фторсодержащих веществ к гексафторпропену, *Ж. Общ. хим.*, **1973**, 9, 673-676.
21. S. Toy, R.S. Stringham, Electrophilic additions involving Fluoronium ions. I. Fluoroxy additions to perfluoro-olefinic bonds, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1975**, 5, 25-30.
22. G. Guastalla, G. Guglielmo, G. Fortunato, G. Gregorio, Patent IT1196519B, 1988.

23. C. Lu, J.-H. Kim, D. D. DesMarteau, Synthesis of perfluoro-*t*-butyl trifluorovinyl ether and its copolymerization with TFE, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2010**, 131, 17-20.
24. Ch. Fritz, E. Moore, S. Selman, Patent US3114778, Fluorinated vinyl ethers and their preparation, **1963**.
25. Ch. Fritz, S. Selman, Patent US3291843, Fluorinated vinyl ethers and their preparation, **1966**.
26. M. E. Redwood, C. J. Willis, Fully fluorinated alkoxides: part I. Trifluoromethoxides of alkali metals, *Can. J. Chem.*, **1965**, 43, 1893, DOI: 10.1139/v65-251.
27. M. E. Redwood, C. J. Willis, Fully fluorinated alkoxides. Part II. Ethoxides, propoxides, and butoxides, *Can. J. Chem.*, **1967**, 45, 389, DOI: 10.1139/v67-069.
28. Sina Ebnesajjad, *Fluoroplastics, Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers - The Definitive User's Guide and Data Book*, 2nd edition, William Andrew, **2015**, p.72, ISBN: 978-1-4557-3197-8.
29. H. Millauer, W. Schwertfeger, G. Siegemund, Hexafluoropropene Oxide – a key compound in Organofluorine Chemistry, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1985**, 24, 161-179.
30. N. V. Lebedev, V. V. Berenblit, Yu. K. Starobin, V. A. Gubanov, Pyrolytic Decarboxylation of Some Derivatives of Perfluorinated Mono- and Dicarboxylic Acids, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2005**, 78(10), 1640-1645.
31. D.G. Anderson, S. Selman, Perfluorodiviny ether, Patent US3326984, **1967**.
32. R. Sullivan, Synthesis of Perfluoroalkyl Vinyl Ether Acids and Derivatives, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 1841-1844.
33. N. V. Lebedev, V. V. Berenblit, Yu. K. Starobin, Cyclization processes in pyrolysis of perfluorooxaalkanedicarboxylic acid derivatives, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2008**, 81(1), 95-99.
34. M. Yamabe, S. Munekata, I. Kaneko, H. Ukihashi, Synthesis of fluorinated vinyl ethers, having esters group, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1999**, 94, 65-68.
35. H.-J. Frohn, V.V. Bardin, The unusual reactivity of $C_3F_7OCF=CF_2$ with PBu_3 and the complex hydrides $M[EH_4]$ (M: Li, Na; E: B, Al); preparation of potassium perfluoro-2-propoxyeth-1-enyltrifluoroborate $K[C_3F_7OCF=CFBF_3]$, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2003**, 123, 43-49.
36. J.F. Harris, Fluorocarbon ethers, Patent US3180895, **1965**.
37. H. Kawa, F. Yamaguchi and N. Ishikawa, Optically active perfluoro-2-propoxypropionic acid: A new chiral reagent for ^{19}F NMR study, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1982**, 20, 415-485, DOI: 10.1016/s0022-1139(00)82273-3).
38. E.Ph. Moore, Polymerization of hexafluoropropylene epoxide, Patent US3322826, **1967**.
39. S. Selman, W.S. Smith Jr., Hydrogen capped fluorocarbon polyethers, Patent US3342875, **1967**.

40. G. Moore, R. Flynn, M. Guerra, J. Owens. Omega-hydrofluoroalkyl Ethers, Precursor Carboxylic acids and derivatives thereof, and their preparations and applications, Patent US6204299, **2001**.