

УДК 547.221

**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.
СООБЩЕНИЕ 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ СПИРТОВ К
ЭПОКСИДАМ, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ФТОРОЛЕФИНОВ И СПИРТОВ
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ, ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЕЙ,
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ФТОРИРОВАНИЕМ И РЯДОМ ДРУГИХ
МЕТОДОВ.**

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

^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: В заключительной части обзора рассмотрены следующие методы получения фторсодержащих простых эфиров: присоединение спиртов к эпоксидам, взаимодействие фторированных олефинов и спиртов с формальдегидом, переэтерификация (transesterification) и электрохимическое фторирование. Кроме того, приведено краткое описание не вошедших в отдельные главы способов получения фторсодержащих простых эфиров, а именно: свободно-радикальное присоединение фторсодержащих алкенов к простым эфирам, фторирование элементарным фтором и высшими фторидами металлов переменной валентности, реакции спиртов с кетонами и карбоновыми кислотами, реакции перфторированных нитрозоалканов со спиртами и взаимодействие спиртов с 2,4,6-трис-(2,2,2-трифторэтокси)-[1,3,5]триазином (TriTFET).

Ключевые слова: фторсодержащие простые эфиры, эпоксиды, формальдегид, переэтерификация, электрохимическое фторирование, трифторид кобальта, TriTFET.

Введение

В первых двух частях обзора [1] уже были рассмотрены наиболее известные методы синтеза фторсодержащих простых эфиров, а именно: реакция Вильямсона, присоединение алкенов и алкинов к спиртам, взаимодействие фторированных спиртов с diazometаном, присоединение полифторалкилиодидов к алкенам, межмолекулярная дегидратация,

присоединение перфторалкилгипогалогенидов к алкенам и пиролиз производных перфтор-2-алкоксипропионовых кислот.

В третьей части обзора рассмотрено получение фторсодержащих простых эфиров присоединением фторсодержащих спиртов к эпоксидам, взаимодействием фторированных олефинов и спиртов с формальдегидом, переэтерификацией, а также методом электрохимического фторирования.

Кроме того, коротко рассмотрен ряд не вошедших в отдельные главы способов получения фторсодержащих простых эфиров, а именно: свободно-радикальное присоединение фторсодержащих алкенов к простым эфирам, фторирование элементарным фтором и высшими фторидами металлов переменной валентности, реакции спиртов с кетонами и карбоновыми кислотами, реакции перфторированных нитрозоалканов со спиртами и взаимодействие спиртов с 2,4,6-трис-(2,2,2-трифторэтокси)-[1,3,5]триазином (TriTFET)

1. Присоединение спиртов к эпоксидам

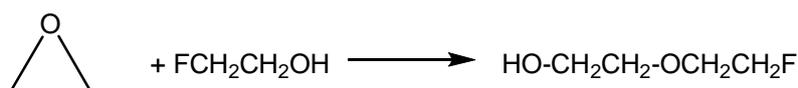
Для синтеза частично фторированных простых эфиров могут использоваться как реакции фторсодержащих спиртов с углеводородными эпоксидами, так и реакции фторсодержащих эпоксидов со спиртами.

1.1. Взаимодействие фторсодержащих спиртов с эпоксидами

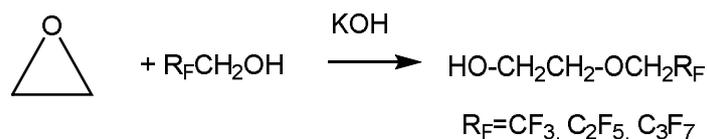
Подобно углеводородным аналогам взаимодействие фторсодержащих спиртов с эпоксидами в присутствии катализаторов кислого или основного характера приводит к образованию одной эфирной связи.

Полифторированные спирты общей формулы $R_F(CH_2)_nOH$ ($n \geq 1$) взаимодействуют с этиленоксидом и пропиленоксидом с образованием фторсодержащих эфиров диолов.

В 1949 г. работе И. Л. Кнунянца с сотр. [2] было сообщено о получении 2-фторэтилового эфира этиленгликоля (т.кип. 172-174°C) нагреванием смеси 2-фторэтанола с этиленоксидом при 170-180°C в течение 54 ч.



В 1957 г. М. Брей и П. Таррант описали присоединение полифторалканолов общей формулы R_FCH_2OH ($R_F = CF_3, C_2F_5, C_3F_7$) к этиленоксиду при температуре 70°C в присутствии гидроксида калия в автоклаве [3].

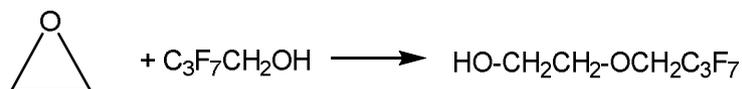


Методика присоединения полифторалканолов к этиленоксиду была следующая: охлажденный раствор 5 г KOH в 1,5 моль фторсодержащего спирта загружали в качающийся автоклав объемом 300 мл, который затем охлаждали смесью сухой лед – ацетон. Затем загружали 1 моль этиленоксида. Смесь выдерживали 4 ч при 70°C, после чего продукт выделяли дистилляцией. Характеристики полученных эфиров и их выходы приведены в Табл. 1.1.

Таблица 1.1. Характеристики и выходы эфиров, полученных присоединением полифторалканолов к этиленоксиду.

Эфир	Выход, %	Т. кип., °С (мм.рт.ст.)	n_D^{25}	d_4^{25} , г/см ³
CF ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	50	84(80)	1,3502	1,2902
C ₂ F ₅ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	32	87 (84)	1,3370	1,3806
C ₃ F ₇ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	62	91-92 (54)	1,3300	1,4965
CF ₃ (CH ₃) ₂ COCH ₂ CH ₂ OH	35	92 (77)	1,3749	1,1931
(CF ₃ CH ₂ OCH ₂) ₂ CHОН	19	86 (16)	1,3528	1,3890
(C ₃ F ₇ CH ₂ OCH ₂) ₂ CHОН	24	112-115 (15)	1,3338	1,5569

Методика, похожая на описанную М. Бреем и П. Таррантом, приведена в книге И.Л. Кнунянца и Г.Г. Якобсона [4]. Снижение загрузки реагентов в два раза (для реактора объемом 250 мл), охлаждение жидким азотом и вакуумирование реактора перед загрузкой этиленоксида, позволило повысить выход целевого 2-гидроксиэтил-1',1'-дигидроперфторбутилового эфира до 70%.

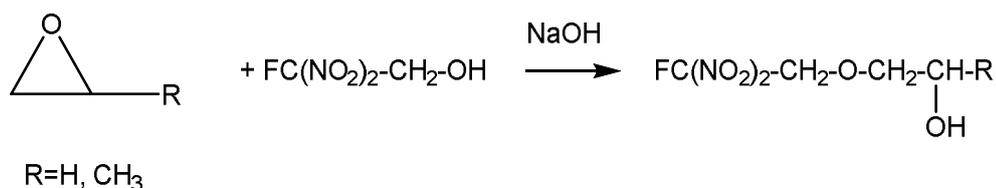


В 1957 году В. Гракаукас описал взаимодействие оксидов этилена и пропилена с 2-фтор-2,2-динитроэтанолом в водном гидроксиде натрия с получением соответствующих моноэфиров [5].

Так 2-фтор-2,2-динитроэтил 2-гидроксиэтиловый эфир (был получен с выходом до 68% при добавлении 2-фтор-2,2-динитроэтанола и этиленоксида к водному раствору

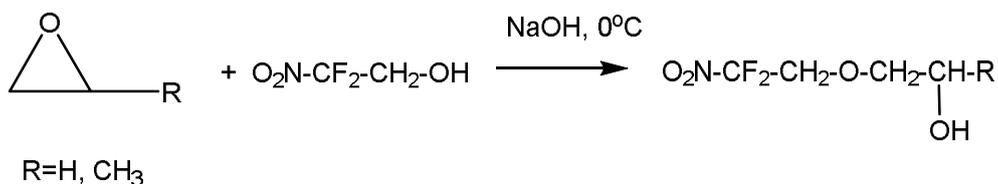
гидроксида натрия при 0–5°C с последующей выдержкой реакционной смеси в течение 16 часов при 0°C.

2-Фтор-2,2-динитроэтил 2-гидроксипропиловый эфир был получен в аналогичных условиях с выходом около 25%. Выход целевого эфира увеличивается до 63% при увеличении мольного соотношения исходного 2-фтор-2,2-динитроэтанола к пропиленоксиду до 4:1.



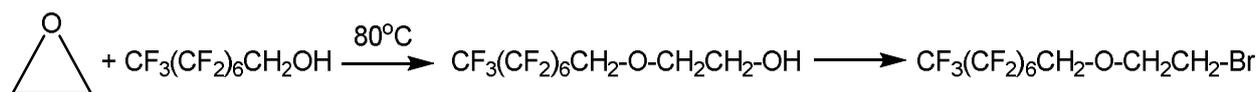
Проведение реакции 2-фтор-2,2-динитроэтанола с оксидом пропилена в условиях кислотного катализа (SnCl₄) приводило к невысоким выходам эфира (»12%).

В статье А.В. Фокина с сотр. [6] описано взаимодействие 2,2-дифтор-2-нитроэтанола (0,15 моль) с этиленоксидом и пропиленоксидом (0,2-0,5 моль) в среде 5%-ного водного гидроксида натрия (0°C, 16 ч). В результате реакций получали 2,2-дифтор-2-нитроэтил-2-гидроксиэтиловый и 2,2-дифтор-2-нитроэтил-2-гидроксипропиловый эфиры с выходами 32 и 67% соответственно. В реакциях с этиленоксидом было отмечено образование побочного 2,2-дифтор-2-нитроэтилового эфира диэтиленгликоля (около 4%).



В патентах Бэнитта [7], [8], а также Бэнитта, Ченга и [9] показано, что моноаддукты могут быть получены взаимодействием фторсодержащих спиртов (CF₃CH₂OH, C₃F₇CH₂OH) с этиленоксидом (мольное соотношение спирт : этиленоксид = 1 : 0,7-0,8) в присутствии каталитических количеств гидроксида натрия (в виде 50%-го водного раствора) в течение 5-7 ч при нагревании (70°C или кипячение). После дистилляции целевые эфиры (выход не указан) содержали около 10% исходных фторсодержащих спиртов.

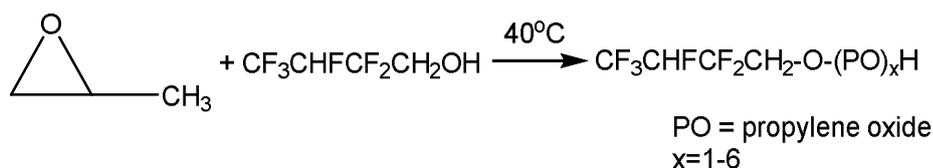
Р. Томпсон и М. Хувер [10] получили 1,1-дигидроперфторгептиловый эфир этиленгликоля (т.кип. 212-213°C) нагреванием 1,1-дигидроперфторгептанола (2,99 моль) с этиленоксидом (1,63 моль) при 80°C. Замещением гидроксильной группы бромом (ZnBr₂, Br₂, H₂SO₄, 100-110°C) был получен 1-бромэтиловый эфир.



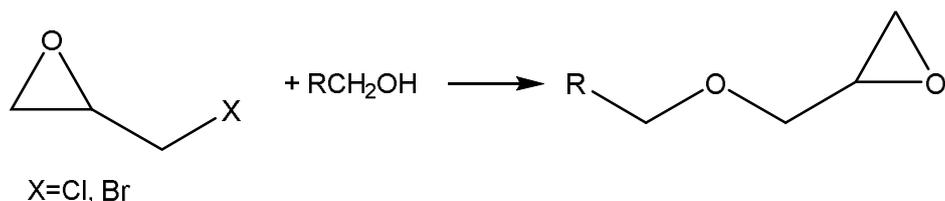
Взаимодействие фторалканолов с этиленоксидом или пропиленоксидом (ПО) может сопровождаться образованием олигомеров (полигликолей).

Так, образование фторалкилового эфира $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ ($n=7$ (среднее значение); $m=10,6$), согласно данным М. Хайека и Р. Моуди [11], происходило при нагревании фторсодержащего спирта с расчетным количеством этиленоксида в присутствии каталитического количества трифторида бора при $65\text{-}90^\circ\text{C}$ в течение 10 ч.

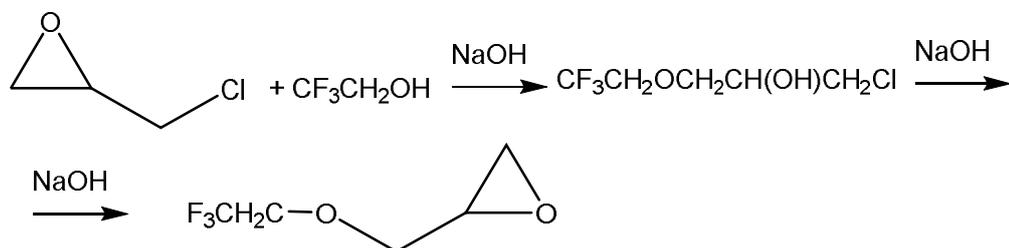
Другие примеры приведены в патенте А Жура [12]. В присутствии эфирата трифторида бора при умеренной температуре (40°C) происходит присоединение двух и более звеньев пропиленоксида к 2,2,3,4,4,4-гексафторбутанолу $\text{CF}_3\text{CHF}(\text{CF}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ при соотношении пропиленоксид : спирт = 3 : 1.

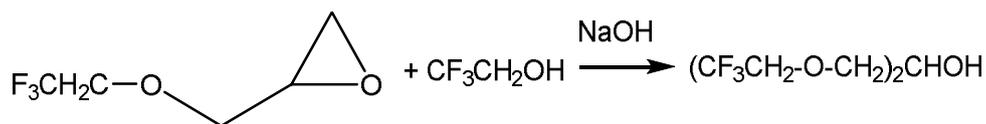


В реакциях фторсодержащих спиртов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном (эпихлоргидрином) и 1-бром-2,3-эпоксипропаном (эпибромгидрином) конечными продуктами являются глицидиловые эфиры.



В работе М. Брея и П. Тарранта [3] приведено описание взаимодействия 1,1,1-трифторэтанола с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном в присутствии гидроксида натрия как катализатора. При избытке гидроксида натрия конечным продуктом был глицидиловый эфир, который мог вступать в дальнейшую реакцию со спиртом с получением диэфира.





Так при проведении синтеза в охлажденном растворе гидроксида натрия в продуктах реакции было обнаружено 19 - 31% глицидилового эфира и 19 - 24% диэфира.

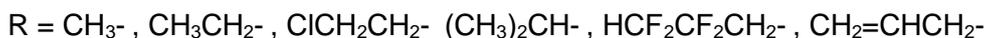
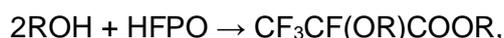
Введение в реакцию каталитических количеств пиридина позволяло получать в качестве простого продукта присоединения (2,2,2-трифторэтил-2-гидрокси-3-хлорпропиловый эфир с выходом 50%.

Гракаукас [5] получил 2-фтор-2,2-динитроэтилглицидиловый эфир (т.кип. 70-71°C при 0,1 мм. рт.ст., выход 31%) прибавлением эквимольных количеств эпихлоргидрина и 2-фтор-2,2-динитроэтанола в избыток водного раствора гидроксида натрия (0-3°C, 48 ч). Действие 8% хлористоводородной кислоты (бромистоводородной, иодистоводородной и азотной) приводило к раскрытию оксиранового кольца [13] и образованию 1-хлор-2-(2-фтор-2,2-динитроэтокси)-2-пропанола (25°C, 16 ч выход 100%). Отмечено, что это вещество также является побочным продуктом при получении 2-фтор-2,2-динитроэтилглицидилового эфира из 2-фтор-2,2-динитроэтанола и эпихлоргидрина. При обработке раствора 1-хлор-2-(2-фтор-2,2-динитроэтокси)-2-пропанола в метаноле 85%-ным раствором гидроксида натрия в метаноле (22-25°C, по каплям, затем еще 15 мин) соответствующий глицидиловый эфир получался с выходом 95%.

1.2. Взаимодействие спиртов с фторсодержащими эпоксидами

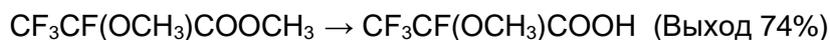
Д. Сианези с соавторами в своей статье [14] и патенте [15] описали присоединение спиртов к оксиду гексафторпропилена (ОГФП), которое приводило к образованию 2-алкоксипроизводных карбоновых кислот.

Так в результате взаимодействия метанола, этанола, 2,2,3,3-тетрафторпропанола и ряда других спиртов с ОГФП были получены сложные эфиры соответствующего спирта и 2-алкокситетрафторпропионовых кислот.

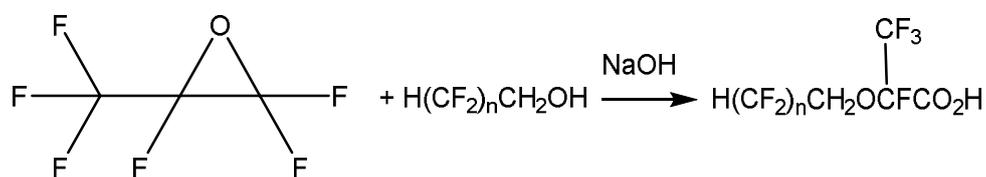


Если взаимодействие спиртов, которые не содержат в своем составе атомов фтора, с ОГФП легко протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении, то реакция 2,2,3,3-тетрафторпропанола и ОГФП потребовала более жестких условий (автоклав, 80°C).

Также было приведено описание гидролиза синтезированных метил-2-метокситетрафторпропионата и этил-2-этокситетрафторпропионата с получением соответствующих карбоновых кислот с высоким выходом.

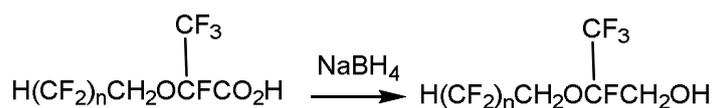


В статье Л. Брида, Р. Эллиотта и С. Кея [16] описано получение серии фторсодержащих сложных эфиров с простой эфирной связью в своей структуре присоединением спиртов общей формулы $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=4, 6$) к ОГФП при 80°C в присутствии гидроксида натрия.



Выход таких кислот с простым эфирным фрагментом в своей структуре в случае 1,1,2-тригидроперфторпентанола составлял 46%, в случае 1,1,2-тригидроперфторгептанола – 67%.

В дальнейшем восстановлением 2-алкокси-2,3,3,3-тетрафторпропионовых кислот боргидридом натрия в тетрагидрофуране были получены соответствующие 2-алкокси-2,3,3,3-тетрафторпропанола (для $n=4$ выход 32%; $n=6$ выход 39%).



2. Образование фторсодержащих простых эфиров в реакциях с формальдегидом

2.1. Взаимодействие фторсодержащих олефинов с формальдегидом

Взаимодействие фторсодержащих олефинов с формальдегидом в зависимости от условий реакции может приводить к различным продуктам.

В 1949 г. Д.Кофман с соавт. [17] показал, что продуктом реакции параформальдегида и тетрафторэтилена (ТФЭ) в среде концентрированной серной кислоты (80°C , 15 ч) является 2,2,-дифтор-3-гидроксипропионовая кислота с выходом около 25%.

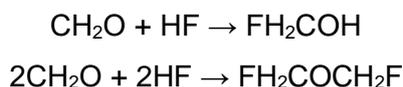


В 1952 г. эта же реакция была изучена МакБи с сотр. [18]. Авторами была получена дифторгидрокспропионовая кислота с выходом 20% (среда - 95% серная кислота, 85°C).

В то же время в среде безводного фтористого (или хлористого) водорода реакции взаимодействия фторсодержащих олефинов с формальдегидом могут приводить как к получению простых эфиров различного строения, так и спиртов.

В 1963 г. в статье В. Вейнмайра [19] было приведено описание взаимодействия формальдегида с фторсодержащими олефинами в среде фтористого водорода.

На основании данных ЯМР-спектроскопии В. Вейнмайр установил, что растворение параформальдегида в безводном фтористом водороде сопровождается выделением воды и образованием соединений, содержащих FCH₂-группы. В. Вейнмайром было сделано предположение, что гипотетическими интермедиатами, вступающими в дальнейшие взаимодействия с алкенами, являются фторэтанол и дифторметилловый эфир.



В процессе исследований было обнаружено, что продуктами взаимодействия формальдегида с фторэтиленом и 1,1-дифторэтиленом при низких температурах являлись симметричные простые эфиры. В случае тетрафторэтилена в качестве основных продуктов реакции получались 2,2,3,3,3-пентафторпропан-1-ол и фторметил-2,2,3,3,3-пентафторпропиловый эфир. Причем при низких температурах реакции (~20°C) в качестве основного продукта реакции получался фторметил-2,2,3,3,3-пентафторпропиловый эфир. При более высоких температурах синтеза (50 - 100°C) основным продуктом реакции был 2,2,3,3,3-пентафторпропан-1-ол.

Реакция с гексафторпропиленом требовала более высоких температур (выше 100°C) и приводила к образованию исключительно 2,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропанола. Результаты исследований Вейнмайра приведены в Табл. 2.1.

Таблица 2.1. Результаты исследований взаимодействия параформальдегида с фторсодержащими алкенами в среде фтористого водорода.

Алкен	Алкен/H ₂ C=O/HF	T, °C; τ, ч	Продукты
FCH=CH ₂	160/30/200	-40 - 100°C;	(HCF ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ O
F ₂ C=CH ₂	271/120/560 4,2/4,0/изб.	0 - 10°C;	(CF ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ O
F ₂ C=CF ₂	Изб./6/изб.	50°C, 24 ч	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OCH ₂ F CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH

			(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ (CF ₃ CF ₂ CH ₂ OCH ₂) ₂ O
		20°C, 24 ч	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OCH ₂ F CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH
CF ₃ CF=CF ₂	160/30/200	160°C, 8 ч	CF ₃ CF(CF ₃)CH ₂ OH

Результаты работы В. Вейнмайра, были подтверждены Л. С. Германом и И. Л. Кнунянцем, которые в аналогичных условиях из 1,1-дифторэтилена и формальдегида получили 3,3,3-трифторпропиловый эфир (3,3,3-trifluoropropyl ether) с выходом 47% [20].



В другой своей работе Л.С. Герман и И.Л. Кнунянц [21] предложили возможный механизм реакции, который заключается в том, что под действием безводного HF происходит ионная диссоциация молекулы промежуточного фторметанола (FH₂COH) по связи C-F с образованием оксиметилкатиона. На следующей стадии оксиметилкатион осуществляет электрофильную атаку на кратную связь олефина (Схема 2.1).

В случае 1,1-дифторэтилена реакция не останавливается на стадии получения фторметил-3,3,3-трифтопропилового эфира, а происходит присоединение второй молекулы олефина с образованием ди-3,3,3-трифторпропилового эфира. Авторы статьи объяснили это тем, что в фторметил-3,3,3-трифтопропиловом эфире трифторметильная группа находится на достаточно большом удалении от атома кислорода, её индукционное влияние слабо, поэтому легко происходит диссоциация по связи C-F (Схема 2.2).

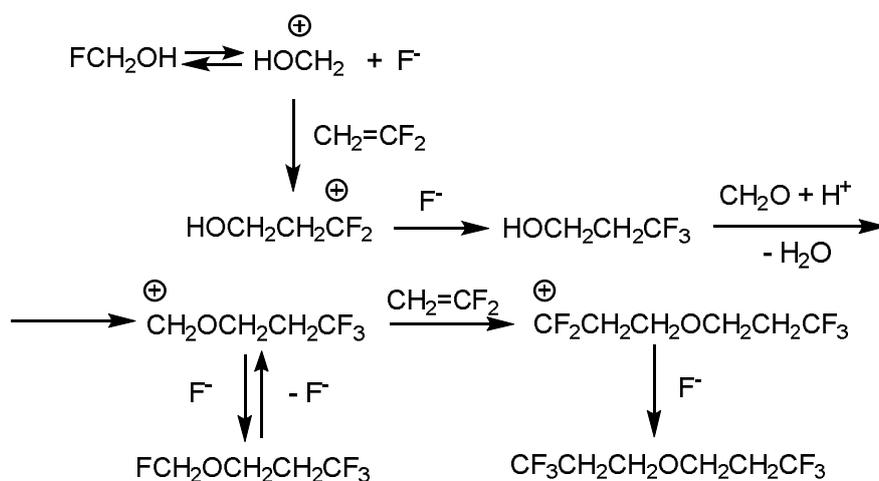


Схема 2.1.

Отличие взаимодействия формальдегида с тетрафторэтиленом, в котором основными продуктами реакции являются фторметил 3,3,3,2,2-пентафторпропиловый эфир и 2,2,3,3,3-

пентафторпропанол, состоит в том, что сильный индукционный эффект пентафторпропильной группы препятствует диссоциации связи С-Ф во фторметильной группе. По этой причине присоединение второй молекулы олефина к фторметил-3,3,3,2,2-пентафторпропиловому эфиру не происходит (Схема 2.2).

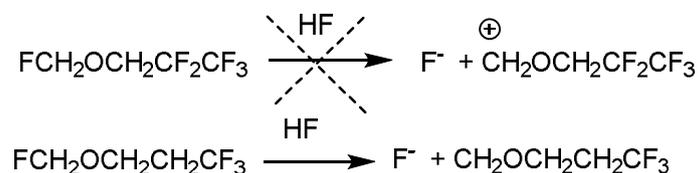
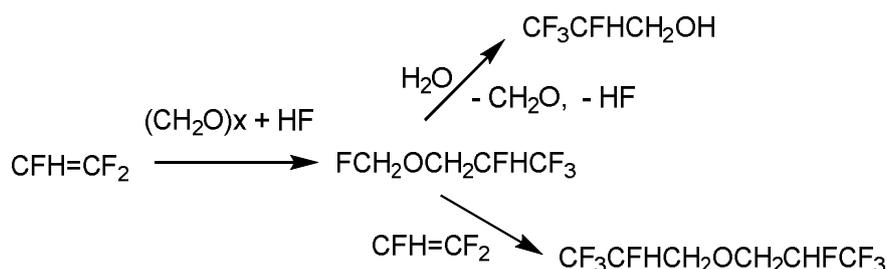


Схема 2.2

Кроме того, авторы привели описание взаимодействия параформальдегида с трифторэтиленом при 0 – -5°C. В этом случае в продуктах реакции присутствовали как симметричный ди-2,3,3,3-тетрафторпропиловый эфир с выходом 20%, так и 2,3,3,3-тетрафторпропанол (выход 32%).

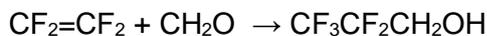


В патенте В. Вейнмайра [22] были представлены зависимости состава продуктов реакции ТФЭ с параформальдегидом от содержания воды во фтористом водороде. В среде безводного фтористого водорода основными продуктами были трифторметил-2,2,3,3,3-пентафторпропиловый эфир и 2,2,3,3,3-пентафторпропан-1-ол. С увеличением содержания воды во фтористом водороде содержание эфира снижалось. Результаты приведены в Табл. 2.2.

Таблица 2.2. Соотношение продуктов реакции параформальдегида с ТФЭ в зависимости от содержания воды во фтористом водороде [19].

Состав HF	Температура, °C	Давление, МПа	Соотношение CF ₃ CF ₂ CH ₂ OCH ₂ F : CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH
Безводный HF	50	2,07	181:125
Безводный HF	75	2,07	104:156
90% HF, 10% H ₂ O	50	2,76	28:222
80% HF, 20% H ₂ O	75	2,76	Только CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH

В патенте Х. Яйле [23] описано взаимодействие тетрафторэтилена с формальдегидом в присутствии фторида цезия (триэтиленгликоль, 100°C, 5 ч), которое приводит к образованию с высоким выходом 2,2,3,3,3-пентафторпропанола.

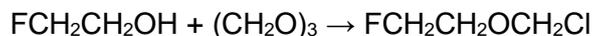


2.2. Взаимодействие фторсодержащих спиртов с формальдегидом

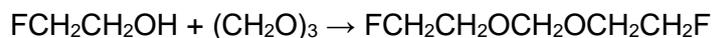
Взаимодействие фторсодержащих спиртов с формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов (HCl, HF, H₂SO₄) может приводить к получению простых эфиров.

В статье И.Л. Кнунянца [24] рассматривалось взаимодействие 2-фторэтанола с триоксаном (триоксиметиленом, тримером формальдегида). Было показано, что в зависимости от соотношения реагентов и условий проведения реакции образуются разные продукты.

Так при пропускании сухого HCl в смесь 0,3 моля 2-фторэтанола и 0,1 моля триоксана до полного растворения второго реагента (при охлаждении льдом и дальнейшем выдерживании в течение 24 часов при комнатной температуре) был получен хлорметил-2-фторэтиловый эфир с выходом 60%.



В то же время при взаимодействии 0,47 моля 2-фторэтанола и 0,05 моля триоксана (продувка сухим HCl до полного растворения второго реагента при охлаждении льдом и выдерживание 72 ч при комнатной температуре) был получен бис-(2-фторэтокси)метан с выходом 50% (т.кип. 162-164°C):



Г. Олах с сотр. [25] также изучали взаимодействие триоксана с 2-фторэтанолом. Суспензию триоксана (4,5 г) в 2-фторэтаноле (30 г) продували безводным хлористым водородом с получением бис-(2-фторэтокси)метана (9,5 г). В другом примере авторы использовали тример ацетальдегида и получили в качестве продукта реакции 1,1-бис-(2-фторэтокси)этан, (FCH₂CH₂O)₂CHCH₃.

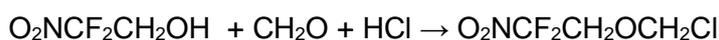
Примеры синтеза ряда хлорметиловых эфиров фторсодержащих спиртов в подобных условиях приведены в патенте Тесоро и Ринга [26]. Смесь спирта и параформальдегида в среде диметоксиэтана и/или петролейного эфира обрабатывали сухим хлористым водородом

при перемешивании. Затем смесь выдерживали в течение 5-10 ч. при умеренной температуре (5-20°C). Результаты представлены в Табл. 2.3.

Таблица 2.3. Синтез ряда хлорметиловых эфиров фторсодержащих спиртов, условия реакции и выходы.

Спирт	Соотношение (моль) Спирт/(CH ₂ O) _n	T, °C; τ, ч	Основные продукты, выход (%)
CF ₃ CH ₂ OH	1,05/4,3	5 – 10°C	CF ₃ CH ₂ OCH ₂ Cl (50%)
CF ₂ H(CF ₂) ₅ CH ₂ OH	1,4/7,7	5°C	CF ₂ H(CF ₂) ₅ CH ₂ OCH ₂ Cl (40%)
CF ₃ (CF ₂) ₆ CH ₂ OH	0,25/1,37	0 – 10°C	CF ₃ (CF ₂) ₆ CH ₂ OCH ₂ Cl (47%)
CF ₂ H(CF ₂) ₉ CH ₂ OH	0,86/4,7	5 – 15°C	CF ₂ H(CF ₂) ₇ CH ₂ OCH ₂ Cl (97%)
ОНСН ₂ (CF ₂) ₃ СН ₂ ОН	0,3/3	5 – 10°C	СН ₂ СlОСН ₂ (CF ₂) ₃ СН ₂ ОСН ₂ Сl

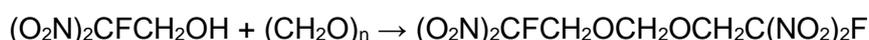
В.А. Комаров с соавт. [27] показали, что взаимодействие 2,2-дифтор-2-нитроэтанола с формальдегидом и хлористым водородом (ZnCl₂, минус 10°C, 2 ч) приводит к получению 2,2-дифтор-2-нитроэтилхлорметилового эфира (т. кип. 54°C/15 мм Hg) с выходом 54,5%.



При более высокой температуре (от комнатной до 60°C) продуктом реакции этих же реагентов является гидроксиметил-2,2-дифтор-2-нитроэтиловый эфир (т.кип. 116°C/3 мм. рт.ст.) с выходом 76,5% [28].



В статье Х.Адольфа и М.Камлета [29] описана реакция 2-фтор-2,2-динитроэтанола с полиформальдегидом в кислой среде. При использовании концентрированной серной кислоты и температуре реакции 0-10°C получается бис-(2-фтор-2,2-динитроэтокси)метан с выходом 80%.



При использовании избытка формальдегида и более низкой концентрации серной кислоты (80-90%) наблюдается образование гомологического ряда продуктов (O₂N)₂CFCH₂O(CH₂O)_nCH₂C(NO₂)₂F (n=2-4).

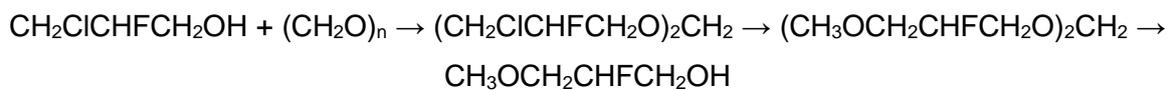
Взаимодействие формальдегида с 2,2,2-трифторэтанолом и 2,2,3,3-тетрафторпропанолом в среде серной кислоты описано в патенте М. Хилл и К. Шипп [30]. Авторами цитируемой работы была определена зависимость выхода эфира от концентрации серной кислоты (от 80% H₂SO₄ до 10% олеума). Было установлено, что максимальный выход

эфира достигается при использовании 96% H₂SO₄. Синтезы проводили в течение одного часа при комнатной температуре в условиях перемешивания. В результате были получены бис-(2,2,2-трифторэтокси)метан с выходом 68% и бис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)метан с выходом 63,4%.

А.Я. Запеваловым с соавт. [31] рассмотрен метод получения бис-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)метана с выходом 73 - 91% нагреванием смеси 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола и формальдегида (мольное отношение 2:1) в о-ксилоле (п-ксилоле) в присутствии толуолсульфокислоты.



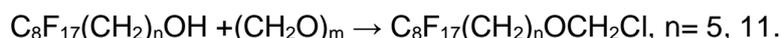
Получение 2-фтор-3-гидрокси-*n*-пропилметилового эфира через промежуточный синтез бис-(2-фтор-3-хлорпропокси)метана описано в статье Л.С.Богуславской с соавт. [32]. Бис-(2-фтор-3-хлорпропокси)метан образуется при взаимодействии 2-фтор-3-хлор-1-пропанола с параформальдегидом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в бензоле с выходом 76%.



М. Хилл и Л. Росс сообщали [33] о получении бис-(2,2-дифтор-2-нитроэтилокси)-метана с выходом 60% при нагревании 2,2-дифтор-2-нитроэтанола (0,07 моль) с параформальдегидом (0,016 моль) в среде 90%-ной H₂SO₄.



Полифторалкилхлорметилловые эфиры были получены А.Альбрехтом [34] при обработке сухим хлористым водородом смеси полифторированного спирта с небольшим избытком параформальдегида в бензоле с последующей отгонкой летучих компонентов.



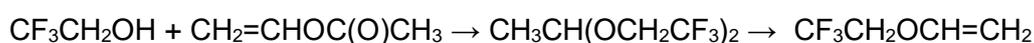
3. Переэтерификация

В патенте Коддинга [35] описан синтез гептафторбутилвинилового эфира с выходом 32% взаимодействием гептафторбутанола с винилацетатом в присутствии ацетата ртути в среде серной кислоты.

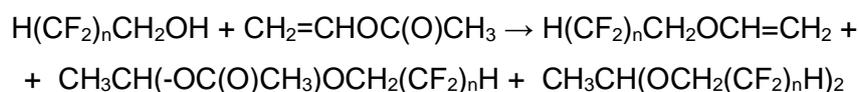
Другой пример синтеза простого винилового эфира реакцией 2,2-динитро-2-фторэтанола с винилацетатом в присутствии ацетата ртути и серной кислоты (0°C, 16 ч, 51%) приведен в патенте Адольфа [36].



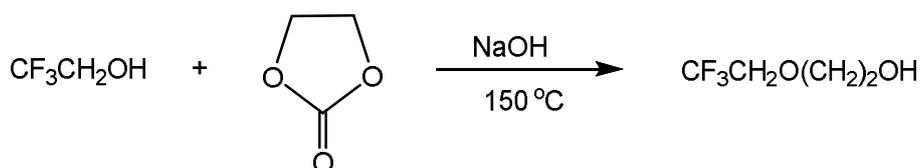
В патенте Л. Крокса [37] приведен пример реакции 2,2,2-трифторэтанола с винилацетатом с получением 1,1-бис-(2,2,2-трифторэтокси)этана (HgO , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 30-50°C, 2 ч, выход 61,9%). Последующий пиролиз 1,1-бис-(2,2,2-трифторэтокси)этана (катализатор - AgNO_3 , Fe_2O_3 , Pt-асбест, 340-390°C) приводит к получению 2,2,2-трифторэтилвинилового эфира с выходом около 88%.



В работе [38] были рассмотрены реакции фторсодержащих спиртов общей формулы $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=4,6,8$) с винилацетатом в присутствии солей Hg (II) в качестве катализатора с получением смеси продуктов: винилового эфира, его ацетилпроизводного и ацеталя.



В статье Б. К. Мандала [39] и патенте Тортелли В. [40] описано получение 2,2,2-трифторэтил 2-гидроксиэтилового эфира взаимодействием этиленкарбоната с 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии гидроксида натрия (тетраглим, 150°C, 4 ч, выход 76%).



В работе [41] рассмотрено получение моноэфиров этиленгликоля $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ и $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ через реакции соответствующих спиртов с этиленкарбонатом. Дальнейшая обработка полученных моноэфиров тозилатами исходных фторсодержащих спиртов приводила к образованию 1,2-бис-(2,2,2-трифторэтокси)этана ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$) и 1,2-бис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)этана ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) с выходами 28-42%.



Где $R_F = CF_3CH(OH), (CF_3)_2C(OH), (ClCF_2)_2C(OH)$; $R = H, CH_3$; $R' = CH_3, C_2H_5$.

4. Получение фторсодержащих простых эфиров методом электрохимического фторирования

Полностью фторированные простые эфиры образуются с умеренным выходом при электрохимическом фторировании (ЭХФ, ECF) соответствующих углеводородных аналогов:

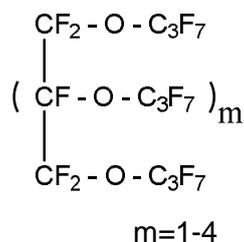


В качестве побочных продуктов получают соединения, которые образуются вследствие разрыва связей С-О и С-С, причем с увеличением молекулярного веса исходного диалкилового эфира содержание побочных продуктов увеличивается.

Метод ЭХФ был разработан Дж. Саймонсом в конце 40-х годов 20 столетия [45]. Первое упоминание о получении фторсодержащих простых эфиров этим методом приведено в патенте самого Дж. Саймонса в 1950 г [46]. Было приведено описание получения перфтордиметилового, перфтордиэтилового, перфтор-н-дибутилового, перфтор-н-диамилового, перфтор-н-дигексилового и ряда других эфиров из исходных углеводородных прекурсоров, а также перфтор-1,2-бис-(метокси)этана из 1,4-диоксана.

Методика получения была следующей: исходный углеводородный эфир растворяли в безводном фтористом водороде и осуществляли процесс ЭХФ в электрохимической ячейке с никелевым анодом и железным катодом при атмосферном давлении, температуре 0°C, напряжении 4 – 6 вольт и силе тока около 20 A/ft². По мере срабатывания исходного углеводородного эфира в ходе процесса в ячейку добавляли новые порции сырья. Выход целевых продуктов был не указан.

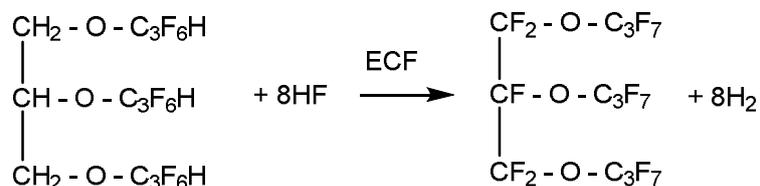
В патенте З. Беннингера [47] описан процесс получения перфторированных эфиров многоатомных спиртов.



Процесс состоял из двух стадий:

- на первой стадии проводили синтез частично фторированных эфиров из многоатомного спирта и гексафторпропилена;

- полученный частично фторированный эфир подвергали ЭХФ в электролизере Саймонса с получением перфторированных соединений.



О получении вместе с перфторкарбоновыми кислотами перфторированных эфиров с невысокими выходами при ЭХФ диэтилового, дипропилового и ряда других простых эфиров сообщалось в статье японских исследователей [48].

В работе К. Оказаки с сотр. [49] сообщалось о ЭХФ в среде фтористого водорода хлорметил метилового эфира, трихлорметил метилового эфира, 2,2,2-трихлорэтилметилового эфира и ряда других хлорсодержащих простых эфиров. Было установлено, что если атом хлора находился у α -атома углерода, то он замещался на фтор при ЭХФ. Если же атом хлора находился в β -положении, то он оставался неизменным с получением β -хлорированных полифторсодержащих простых эфиров. При каждом синтезе получалась сложная смесь продуктов с преобладанием продуктов деструкции.

В патенте Д. Хансена [50] описано ЭХФ метил 1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)-пропилового эфира $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ и этил 1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)-пропилового эфира $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Оба этих эфира являются продуктами утилизации токсичного перфторизобутилена, который образуется как побочный продукт при синтезе гексафторпропилена.

В Табл. 4.1 приведен состав продуктов после ЭХФ метил 1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)пропилового эфира. Соотношение полностью фторированного эфира и эфира с остающимся атомом водорода в положении 2 пропилового фрагмента можно было изменять от 10 : 1 до 1 : 1 варьированием концентрации фтористого водорода в электропроводящем растворе.

Таблица 4.1. Состав продуктов после ЭХФ метил 1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)пропилового эфира.

Компонент	Т. кип. °С	Выход, % от теорет.
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}_3$	33	35–40
$(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCF}_3$	46	25–30
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCOF}$	0	5–10
$(\text{CF}_3)_2\text{CHCOF}$	15	5

$(CF_3)_2CFCF_3$	0	5–10
$(CF_3)_3CH$	12	10–15
$(CF_3)_2CHCF_2OCHF_2 +$ $(CF_3)_2CHCF_2OCH_2F$	-	<5
$(CF_3)_2CHCF_2OCH_3$	69,5–70	5

Для улучшения параметров процесса ЭХФ применяют специальные «активные добавки» к электролиту, которые позволяют стабилизировать сам процесс ЭХФ и проводить его в непрерывном режиме.

В статье Г.И. Кауровой [51] приведены результаты сравнения эффективности добавок на процесс синтеза дибутилового эфира (Табл. 4.2).

Таблица 4.2. ЭХФ дибутилового эфира $(C_4H_9)_2O$.

Добавка	i , А/см ²	U, В	Q, А*ч/л	Выход по току сырца, %	Коррозия анодов, г/А*ч
н-бутилмеркаптан 15%	0.02	4.6-5.0	4000	64	<0.001
гидрохинон - 3.5 %	0.02	4.6-5.5	1600	33	0.03
иод (I ₂) - 4 %	0.01	4.9-7.0	<1000	25	0.03

Как видно из результатов таблицы наилучшие результаты были получены с применением н-бутилмеркаптана.

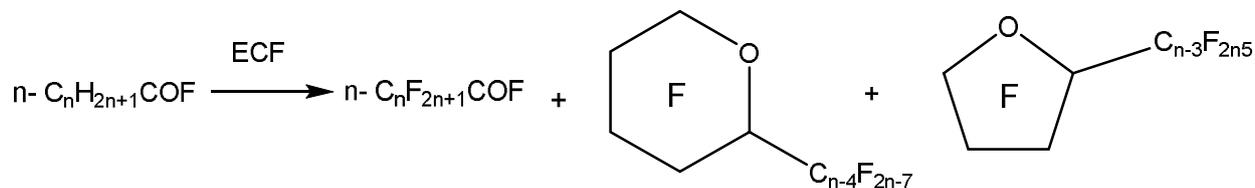
В работах В. А. Маталина [52] [53] исследовано влияние третичных аминов, использованных в качестве добавок в электролит в процессе электрохимического фторирования различных органических соединений. Были определены оптимальные концентрации фторируемого соединения и амина в электролите (5-15 % масс). Сравнительные результаты ЭХФ с применением н-бутилмеркаптана и триаллиламина $((C_5H_5)_3N)$ приведены в Табл. 4.3.

Таблица 4.3. Электрохимическое фторирование $((C_4H_9)_2O$ ($I - 0,03$ А/см²).

Исходные соединения	Выход по току, %	Основные продукты фторирования, % масс.	
		$(C_4H_9)_2O$	$C_5F_{10}NF_2 + C_5F_{12}$
$(C_4H_9)_2O + C_4H_9SH$	49	-	-
$(C_4H_9)_2O + (C_5H_5)_3N$	46	50	40

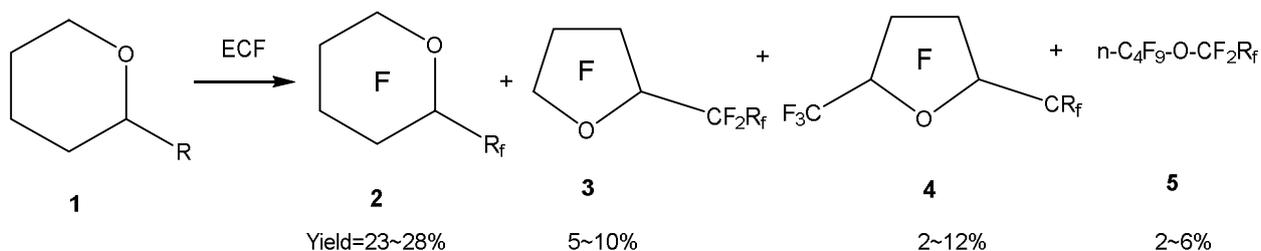
При ЭХФ фторангидридов карбоновых кислот линейного строения наряду с получением перфторированных производных карбоновых кислот наблюдается образование

циклических перфторированных эфиров (смесь перфтор-2-алкилоксоланов и перфтор-2-алкилоксанов).



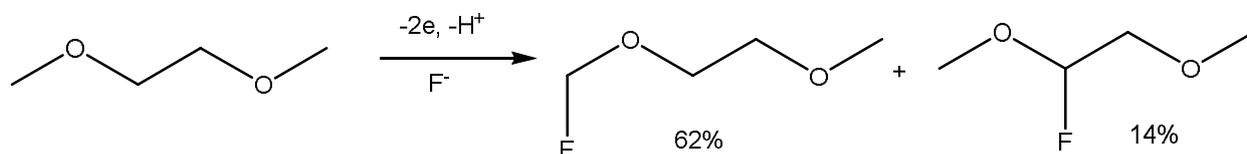
Например, в работе Г. Гамбаретто с сотрудниками [54] показано, что при ЭХФ фторангирида октановой кислоты (октаноилфторида) образуются продукты его циклизации с высокими выходами (до 60%). Было обнаружено, что происходит образование как перфторпроизводных α -замещенных оксанов (до 69% в смеси), так и в меньшей степени перфторпроизводных α -замещенных оксаланов (до 23% в смеси). Образование циклических соединений в процессе ЭХФ можно было снизить за счет использования в качестве сырья частично фторированных октаноилфторидов.

С другой стороны, при ЭХФ производных циклических α -замещенных тетрагидропирана также не удастся избежать процессов изомеризации. В работе Т. Абэ с сотрудниками [55] показано, что в ходе ЭХФ α -замещенных тетрагидропиранов идут как процессы перегруппировок с образованием пятичленных циклов так и раскрытия оксанового кольца с образованием линейных структур.

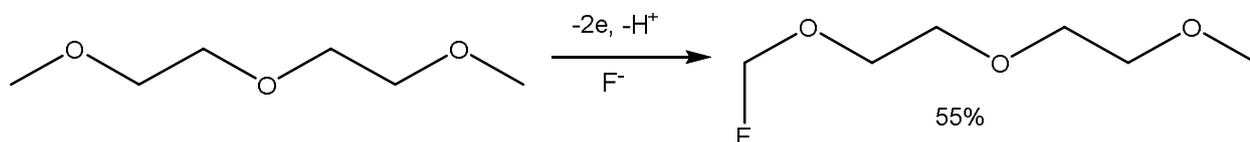


a: R=C₂H₅, R_f=C₂F₅; **b:** R=n-C₃H₇, R_f=n-C₃F₇; **c:** R=iso-C₃H₇, R_f=iso-C₃F₇;
d: R=n-C₄H₉, R_f=n-C₄F₉; **e:** R=n-C₅H₁₁, R_f=n-C₅F₁₁;

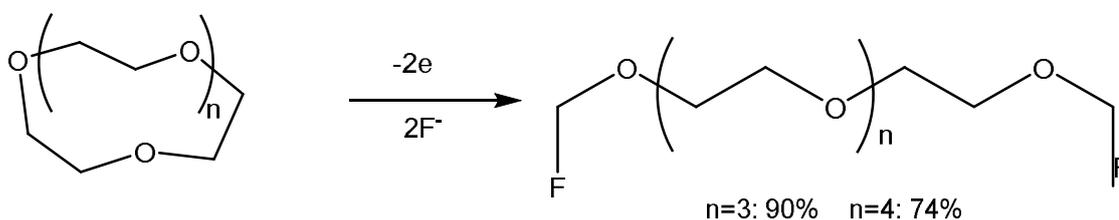
В статье Т. Фучигами с сотр. [56] описано ЭХФ некоторых эфиров и краун-эфиров при использовании в качестве электролита комплексов триэтиламина с фтористым водородом. При ЭХФ диметоксиэтана в Et₃N·5HF или Et₄NF·4HF наблюдалось образование смеси двух монофторированных продуктов.



ЭХФ в схожих условиях диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима) приводило к получению исключительно монофторпроизводного у терминального атома углерода (выход 55%, электролит $\text{Et}_3\text{N} \cdot 5\text{HF}$).



В то же время ЭХФ краун-эфиров приводило к преимущественному разрыву связи С-С с образованием α,ω -дифторзамещенных продуктов.



5. Прочие реакции получения простых фторсодержащих эфиров

5.1. Свободно-радикальное присоединение фторсодержащих алкенов к простым эфирам

Реакции свободно-радикального присоединения фторсодержащих алкенов к простым эфирам проводят в условиях γ -облучения или в присутствии пероксидов.

В статье Х. Мураматсу с сотр. [57] была описана реакция присоединения 1,1,2-трихлорфторэтилена к диэтиловому эфиру. Исходную смесь алкена и эфира помещали в стеклянную трубку и подвергали γ -облучению при комнатной температуре в течение 312 часов. В результате была получена смесь 1-метил-2-фтор-2,3,3-трихлорпропил этилового эфира с выходом 16% и бис-1-метил-2-фтор-2,3,3-трихлорпропилового с выходом 26%.

В другой статье этих же авторов [58] изучено присоединение полифторалкил этиловых эфиров к гексафторпропену. Реакцию проводили в автоклаве в условиях γ -облучения. Так в результате реакции (т.комн, 1030 часов) 2,2-дифторэтил этилового эфира (37 г) и гексафторпропена (137 г) был получен 2,2,-дифторэтил 1-метил-2,2,3,4,4,4-гексаторбутиловый эфир с выходом 64%.

В работе Р. Чамберса с соавт. [59] исследованы реакции присоединения ряда ациклических простых эфиров к гексафторпропену в одинаковых условиях (избыток эфира, γ -облучение, 18°C).

В зависимости от природы заместителя в эфире в продуктах реакции наблюдали продукты присоединения одной, двух или даже трех молекул гексафторпропена (Табл. 5.1.).

Фторирование проводили в горизонтальном никелевом реакторе с мешалкой при температуре 440°C смесью трифторида кобальта и дифторида кальция (1:1 масс.).

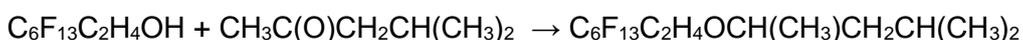
Так в результате фторирования 2,2,3,4,4,4-гексафтор-1-метилбутил этилового эфира был получен перфтор-1-метилбутил этиловый эфир с выходом 43%.

Фторирование 2,2,3,4,4,4-гексафторбутил метилового эфира приводило к получению перфторбутил метилового эфира с выходом 36%.

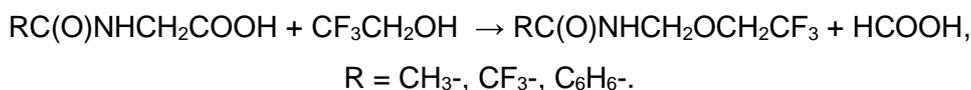
В работе Дж. К. Татлоу с соавт. [64] описано фторирование хлорсодержащих простых эфиров трифторидом кобальта при 110 - 150°C. В результате фторирования 2-хлордиэтилового эфира была получена сложная смесь соединений, в которой были идентифицированы 2-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтил 1,2,2-трифторэтиловый эфир, 2-хлор-1,2,2-трифторэтил 1,2,2,2-тетрафторэтиловый эфир, бис-1,2,2-трифтоэтиловый эфир и ряд других фторсодержащих эфиров.

5.3. Реакции спиртов с кетонами и карбоновыми кислотами

В статье японских исследователей Матсубара с соавт. [65] описан синтез 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтороктил-1,3-диметилбутилового эфира, (F-626, выход 92%, т.кип. 214°C), нагреванием (105°C, 8 ч) полифторалканола C₆F₁₃C₂H₄OH с кетоном CH₃C(O)CH₂CH(CH₃)₂ в токе водорода (180 мл/мин) в присутствии Pd/C с отгонкой воды в ходе реакции.

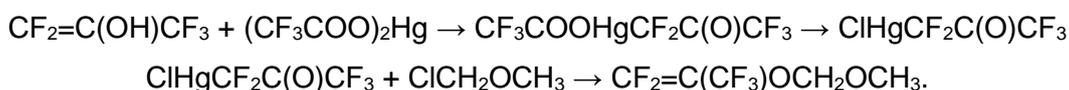


Обычными продуктами взаимодействия спиртов, в том числе фторированных, с карбоновыми кислотами являются сложные эфиры. Однако, Хесс с соавт. [66] получили простой эфир при электролизе трифторэтанола с N-ацилглицином:



В работе Р.А.Беккера с соавт. [67] приведено описание получения неустойчивого перфтор-изо-пропенил метоксиметилового эфира взаимодействием хлорметилметилового эфира с хлормеркурпентафторацетоном (0°C, 50%).

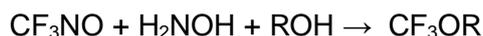
Исходный хлормеркурпентафторацетон был синтезирован взаимодействием перфторпропен-2-ола с трифторацетатом ртути (20°C, 79,2%) с последующей обработкой ацетилхлоридом (-50°C, 97,9%).



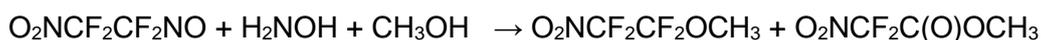
5.4. Реакции перфторированных нитрозоалканов со спиртами

Реакция перфторированных нитрозоалканов с гидроксиламином в спиртовых средах приводит к образованию соответствующих эфиров.

В статье А. В. Фокина и А. Т. Узуна [68] приведено описание синтеза алкилтрифторметильных эфиров из трифторнитрозометана и гидроксилamina в среде спирта.

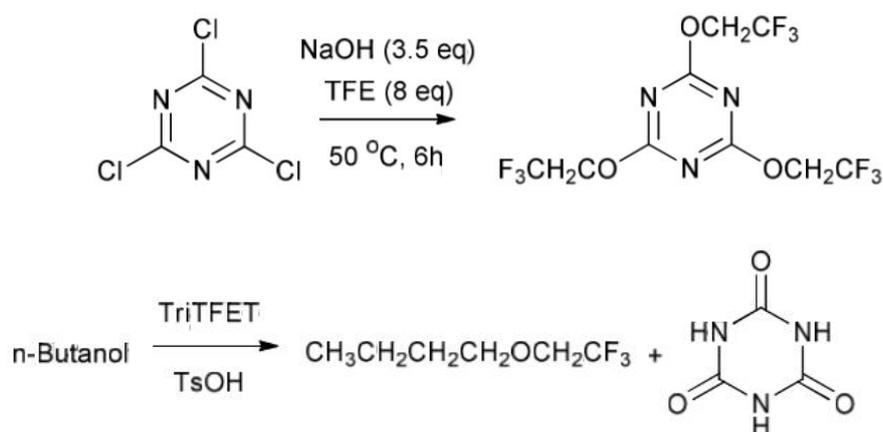


В цитируемой работе показано, что продуктами реакции 1-нитро-2-нитрозотетрафторэтана с гидроксиламином в метаноле являются 2-нитротетрафторэтилметильный эфир (т.кип. 80-82°C) с выходом 26% и метильный эфир дифторнитроуксусной кислоты (т.кип. 55°C/100 мм. Hg) с выходом 32%.



5.5 Взаимодействие спиртов с 2,4,6-трис-(2,2,2-трифторэтокси)-[1,3,5]триазином (TriTFET)

С. Мангава с сотр. [69] синтезировали трифторэтилбутиловый эфир взаимодействием *n*-бутанола с 2,4,6-трис-(2,2,2-трифторэтокси)-[1,3,5]триазином (TriTFET) в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты в качестве катализатора. Фторалкилирующий реагент TriTFET был получен при обработке хлорангидрида циануровой кислоты (цианурхлорид) трифторэтанолом (TFE) в присутствии NaOH в качестве основания. Второй этап синтеза основан на взаимодействии *n*-бутанола с полученным на первом этапе фторированным алкилирующим реагентом, в условиях кислотного катализа.



Было установлено, что оптимальными условиями синтеза фторированных эфиров являются использование 0,6 эквивалента TriTFET и ацетонитрила в качестве растворителя. При таких условиях синтеза выход эфиров достигает 94 %. Результаты представлены в Табл. 5.2.

Таблица 5.2. Условия синтеза фторированных эфиров [55]

№	Растворитель	TriTFET (экв.)	Выход, %
1	CH ₂ Cl ₂	0.6	20
2	CH ₂ Cl ₂	0.4	10
3	CH ₃ CN	0.6	94
4	CH ₃ CN	0.4	68
5	DMF ¹	0.6	78
6	DMF	0.4	60
7	AcOEt ²	0.6	52
8	AcOEt	0.4	40
9	1,4-Диоксан	0.6	84
10	1,4-Диоксан	0.4	72
11	Толуол	0.6	45
12	Толуол	0.4	32

¹Диметилформамид; ²этилацетат

Заключение

В обзоре предпринята попытка обобщения и систематизации существующих методов получения фторсодержащих простых эфиров. Авторы не ставили задачу исчерпывающего освещения всех источников и отдельных примеров синтеза. Тем не менее, авторы выражают надежду в том, что представленный материал может быть полезен в исследовательской деятельности.

Список литературы

1. S.V. Vershilov, V.V. Kornilov at all, Fluorinated ethers. Communication 1, Fluorine Notes, **2021**, 3(136), 1-2. URL: http://en.notes.fluorine1.ru/public/2021/3_2021/article_1.htm; S.V. Vershilov, V.V. Kornilov at all, Fluorinated ethers. Communication 2, Fluorine Notes, **2021**, 5(138), 7-8. URL: http://en.notes.fluorine1.ru/public/2021/5_2021/article_4.html
2. И.Л. Кнунянц, О.В. Кильдишева, И.П. Петров, О Взаимодействии алифатических окисей с фтористым водородом. I, Ж. Общ. хим., **1949**, 19(1), 95-100.
3. M.L. Brey, P. Tarrant. The preparation and properties of some vinyl and glycidyl fluoroethers, J. Am. Chem. Soc., **1957**, 79(24), 6533-6536.

4. Синтезы фторорганических соединений. (Мономеры и промежуточные продукты), под ред. акад. И.Л.Кнунянца и проф. Г.Г.Якобсона, М., Химия, **1977**. 251с.
5. V. Grakauskas, Alkylatoin reactions of 2-fluoro-2,2-dinitroethanol, J. Org. Chem., **1970**, 35(9), 3030-3036.
6. А.В. Фокин, В.А.Комаров, А.Н. Воронков, В.И. Шевченко, Е.И. Любимова, Дифторнитроэтиловые эфиры 1,2-алкиленгликолей и их производных, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1975**, 1448-1450.
7. E.H. Banitt, Fluoroalkoxyalkyl-2-cianoacrylates and polymers thereof, Patent US 3532674, **1970**.
8. E.H. Banitt, Fluoroalkoxyalkyl-2-cyanoacetates, Patent US 3663592, **1972**.
9. R.W.-H. Chang, E.H. Banitt, R.W. Joos, Fluoroalkoxyalkyl-2-cianoacrylate compositions used in tooth treatment, Patent US 3540126, **1970**.
10. R.N. Thompson, M.F. Hoover, Fluorocarbon containing diallyl ammonium compound, Patent US 3717679, **1973**.
11. M. Hayek, R.J. Moody, Fluorocarbon-containing printing ink and process for image printing, Patent US 3948668, **1976**.
12. A.J. Szur, Nonionic fluorochemical surfactants, Patent US 3980715, **1976**; Anionic fluorochemical surfactants, process of coating and treated polymeric shapes, Patent US 4208466, **1980**.
13. V. Grakauskas, Polynitroalkyl Ethers, J. Org. Chem., 1973, 38(17), 2999-3004.
14. D.Sianesi, A. Pasetti, F. Tarli, The chemistry of hexafluoropropene epoxide, J. Org. Chem., **1966**, 31(7), 2312-2316.
15. D.Sianesi, A. Pasetti, F. Tarli, Derivatives of fluorinated carboxylic acids and process for their preparation, Patent US 3535369, **1970**.
16. L .W.Breed, R.L Elliott., C.F. Key, Fluorinated Esters Lubricants Containing Ethers Structures, Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Developm., **1972**, 11(1), 88-91.
17. D.D. Coffman, M.S. Raasch, G.W. Rigby, P.L. Barrick, W.E. Hanford, Addition reactions of tetrafluoroethylene, J. Org. Chem., **1949**, 14, 747-753.
18. E.T. McBee, W.F. Marzluff, O.R. Pierce, The Ionization Constants of some fluorine-containing alcohols, J. Am. Chem. Soc., **1952**, 74(2), 444-446.
19. V.Weinmayr. Hydrogen fluoride as a condensing agent. VI. Reactions of fluoroolefins with formaldehyde in hydrogen fluoride, J. Org. Chem., **1963**, 28, 492-494.
20. Л.С. Герман, И.Л. Кнунянц. Реакции в безводном фтористом водороде. Конденсация формальдегида с галоидолефинами в HF, ЖВХО им. Д.И. Менделеева, **1966**, 11(3), 354-355.

21. Л.С. Герман, И.Л. Кнунянц. Реакции в безводном фтористом водороде. Синтез фторсодержащих простых и сложных эфиров, ЖВХО им. Д.И. Менделеева, **1966**, 11(3), 356-358.
22. V.Weinmayr, Process for preparing polyfuoro alkyl compounds, Patent US 2992276, **1961**.
23. H.L. Yale, Process for preparing halogenated propanols, Patent US 3415894, **1968**.
24. И.Л. Кнунянц, О.В. Кильдишева, Э. Быховская, Взаимодействие алифатических окисей с фтористым водородом. II, Ж. Общ. Хим., **1949**, 19(1), 101-113.
25. Gy. Olah, A. Pavlath, Synthesis of organic fluorine compounds. IV. Derivatives of 2-fluoroethanol of insecticidal effect, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **1954**, 4, 89.
26. G.C. Tesoro, R.N. Ring, Fluorinated compounds, Patent US 3420840, **1969**.
27. В.А.Комаров, С.М.Давыдова, К.В.Фросина, А.с. СССР 269156, **1970**.
28. В.А.Комаров, А.В.Фокин, К.В.Фросина, Х.А.Абдулганиева, Реакционная способность некоторых дифторнитросодержащих спиртов, ЖОХ, **1967**, 38(3), 684-686.
29. H.G. Adolph, M.J. Kamlet, Fluoronitroalkanes. IV. Some reactions of 2-fluoro-2,2-dinitroethanol, J. Org. Chem., **1969**, 34(1), 45-50.
30. M.E. Hill, K.G. Shipp, Process for acetal preparation, Patent US 3526667, **1970**.
31. А.Я.Запевалов, Е.О.Землякова, А.В.Пестов, А.М.Семенова, Способ получения бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)метана, Патент RU 2747026, **2021**.
32. Л.С. Богуславская, В.С. Этлис, К.В. Яровых, А.Б. Буловятова, Сопряженное галоидирование непредельных соединений. IV. Хлорфторирование 2-галоидаллиловых спиртов и некоторые реакции фторхлорпропанолов, Ж. Орг. хим., **1971**, 7(7), 1338-1343.
33. M.E. Hill, L.O. Ross, Reduction of difluoronitroacetate esters. The preparation and properties of 2,2,2-difluoronitroethanol and novel formation of hemiacetals by reduction, J. Org. Chem., **1967**, 32(8), 2595-2600.
34. A.H. Ahlbrecht, Fluorinated Ethers, Patent US 3818074A, **1974**.
35. D.W. Coddling, Fluorocarbon vinyl ethers and polymers, Patent US 2732370, **1956**.
36. H.G. Adolph, 2,2-Dinitroalkyl vinyl ethers and polymer thereof, Patent US 3808182, **1974**.
37. L.S. Croix, Preparation of 2,2,2-trifluoroethyl vinyl ether, Patent US 2872487, **1959**.
38. В.С. Сухинин, С.И. Минеев, Синтез и полимеризация виниловых эфиров теломерных спиртов, ЖВХО им. Д.И. Менделеева, **1981**, 26(3), 344-345.
39. В.К. Mandal, Z. Yue, X. Mei, H. Dunya, Q. Ma, Synthesis and physical properties of new fluoroether sulfones, J. Fluor. Chem., **2018**, 216, 118-123.
40. V. Tortelli, I. Wlassics, C. Monzani, B.L.Kent, A.Vesteroni. Hydro-fluorocompounds, WO 2012160135, **2012**.

41. Z. Yue, H. Dunya, S. Aryal, C.U. Segre, B. Mandal, Synthesis and electrochemical properties of partially fluorinated ethers solvents for lithium-sulfur battery electrolytes, *J. Power Sources*, **2018**, 401, 271-277.
42. B. Boutevin, B. Youssef, Synthese d'ethers vinyliques a chaine laterale fluoree, *J. Fluorine Chem.*, **1989**, 44, 395-412.
43. G. Binch, E.L. Eliet, S. Mager, Ring inversion barrier in 5,5-difluoro-1,3-dioxane, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38(23), 4079-4081.
44. К.А. Петров, Н.А. Тихонова, Н.А. Щекотихина, Реакции пергалюидированных карбонильных соединений и их гидратов с ортоэфирами и ацеталем ацетальдегида, *Ж. орг. хим.*, **1977**, 13(5), 943-948.
45. J.H. Simons, The electrochemical process for the production of fluorocarbons, *J. Electrochem Soc.*, **1949**, 95, 47-66.
46. J.H. Simons, Fluorocarbon ethers, Patent US 2500388, **1950**.
47. S. Benninger, T. Martini, S. Rebsdatt. Aliphatic and cyclic perfluoro-alkyl ethers and process for the preparation thereof, Patent US 3962348, **1976**.
48. S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, Preparation of Perfluorocarboxylic Acids from Unsaturated Compounds by Electrochemical Fluorination, *The Journal of the Society of Chemical Industry Japan*, **1962**, 65(1), 1183, DOI: 10.1246/nikkashi1898.65.38.
49. K. Okazaki, S. Nagase, H. Baba, K. Kodaira, Electrochemical fluorination of chlorine-containing ethers, *J. Fluor. Chem.*, **1974**, 4, 383.
50. J.C. Hansen, Preparation of F-alkyl F-isobutyl ethers by electrochemical fluorination, Patent US 5474657, **1995**.
51. Г.И. Каурова, Электрохимическое фторирование органических соединений, *Химическая промышленность*, **2017**, XCIV(4), 163-207.
52. В.М. Маталин, Синтез перфторированных органических соединений методом электрохимического фторирования в присутствии третичных аминов, *Дисс. на соискание ученой степени к.х.н.*, СПб, **2008**.
53. V.G. Varabanov, V.A. Matalin, G.I. Kaurova, D.D. Moldavskij, Perfluorinated organic compound production process, Patent RU 2221765, **2004**.
54. M. Napoli, A. Scipioni, G. P. Gambaretto, F.M. Carlini, M. Bertola, Yield improvement in the electrochemical production of perfluoro-octanoic acid, *J. Fluorine Chemistry*, **1994**, 67, 261-264.
55. T. Abe, E. Hayashi, H. Baba, K. Kodaira, S. Nagase, Fluorination of 2-alkyl-substituted oxanes. The synthesis and purification of perfluoro(2-alkyl-substituted oxane)s, *J. Fluorine Chem.*, **1980**, 15, 353-380.

56. H. Ishii, Y. Hou, T. Fuchigami, Electrolytic Partial Fluorination of Organic Compounds. Part 41. Highly Selective Electrolytic Fluorination of Dimethoxyethane, its Homologues, and Crown Ethers, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 8877.
57. H. Muramatsu, K. Inukai, T. Ueda, The Radiation-Induced Addition Reaction of Ethers to Chlorofluoroolefins, *Journal of Organic Chemistry*, **1964**, 29(8), 2220-2223.
58. H. Muramatsu, H. Kimoto, K. Inukai, The addition reactions of fluoroalkyl ethyl ethers to perfluoropropene, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1969**, 42(4), 1155-1158.
59. R. Chambers, B. Grievson, N. Kelly, Free radical chemistry. Part 3. Substituent Effects in Additions of Ethers to Fluorinated Alkenes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1985**, 2209-2213.
60. J.L. Adcock, R.A. Beh, R.J. Lagow, Successful direct fluorination of oxygen-containing hydrocarbons, *Journal of Organic Chemistry*, **1975**, 40, 3271-3275. <https://doi.org/10.1021/jo00910a024>.
61. M. Stacey, J. C. Tatlow and A. G. Sharpe (Eds.): *Advances in Fluorine Chemistry*. London: Butterworths **1960** (vol. 1), **1961** (vol. 2), **1963** (vol. 3).
62. M. Brandwood, P.L. Coe, C.S. Ely, J. C. Tatlow, Polyfluoro diethyl and ethyl methyl ethers: their preparation using cobalt (III) fluoride and potassium tetrafluorocobaltate (III) and their dehydrofluorination, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1975**, 5, 521-535.
63. R. Chambers, B. Grievson, Free radical chemistry. Part 5. A new approach to the synthesis of perfluorinated ethers, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1985**, 29, 323-339.
64. P. L. Coe, M. S. Lennard, J. C. Tatlow, Chloropolyfluorodiethyl ethers, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1996**, 80, 87-90.
65. H. Matsubara, S. Yasuda, H. Sugiyama, I. Ryu, Y. Fujii, K. Kita, A new fluorous/organic amphiphilic ether solvent, F-626: execution of fluorous and high temperature classical reactions with convenient biphasic workup to separate product from high boiling solvent, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 4071-4076.
66. U. Hess, T. Gross, R. Thiele, Zur Kolbe-Reaktion von Aminosäuren, *Zeitschrift für Chemie*, **1979**, 19(5), 195-196.
67. А.В. Фокин, А.Т. Узун, Исследование реакционной способности 1-нитро-2-нитрозотетрафторэтилена. I. Взаимодействие с гидроксиламином, *Ж. общ. хим.*, **1966**, 36(1), 117-119.
68. S.K. Mangawa, C. Sharma, A.K. Singh, S.K. Awasthi, Expedient and efficient one pot synthesis of trifluoroethyl ethers from metal free 2,4,6-tris(2,2,2-trifluoro-ethoxy)-[1,3,5] triazine, *The Royal Society of Chemistry*, **2012**, 1, 1-5.