

УДК 54:001.8(470)

**СИНТЕЗ И ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА  
N-ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЯ ТРИС(2-АМИНОЭТИЛ)АМИНА  
1H,1H,9H-ТРИГИДРОПЕРФТОРНОНАН-1-ОЛОМ**

С. В. Кудашев<sup>1</sup>, В. С. Сидельников<sup>2,3</sup>, И. А. Полицимако<sup>1</sup>, В. Ф. Желтобрюхов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Волгоградский государственный технический университет  
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28  
e-mail: [kudashev-sv@yandex.ru](mailto:kudashev-sv@yandex.ru)*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050 Россия, Томск, проспект Ленина, 36*

<sup>3</sup>*Томский региональный центр коллективного пользования (ТРЦКП)  
Томского государственного университета  
634050 Россия, Томск, проспект Ленина, 36*

**Аннотация:** Взаимодействием трис(2-аминоэтил)амина с полифторированным спиртом в присутствии каталитических количеств монтмориллонитовой глины синтезирован соответствующий продукт N-полифторалкилирования. Методами одномерной (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F) и двумерной гетероядерной (<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N НМВС) ЯМР спектроскопии исследована структура полученного соединения.

**Ключевые слова:** полифторированный спирт, полиэтиленполиамины, катализ, ЯМР спектроскопия, алкилирование, монтмориллонит.

### **Введение**

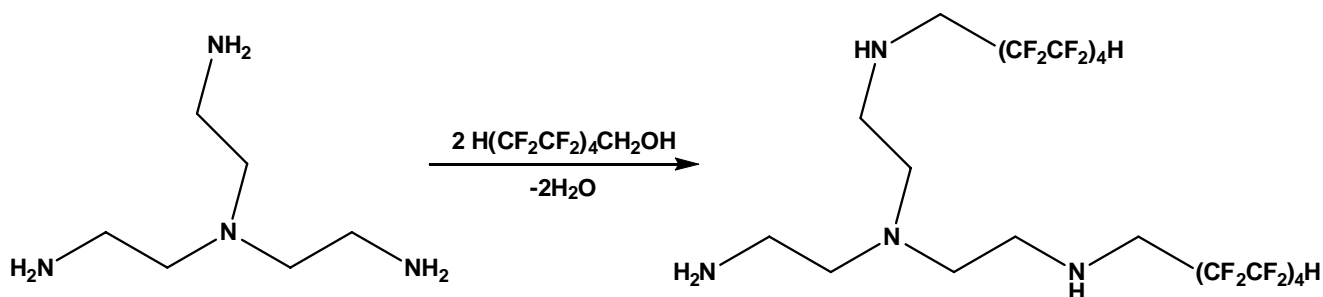
Синтез фторированных аминов [1-3] представляет интерес в связи с возможностью их применения в качестве реагентов для получения биологически активных соединений, а также стабилизаторов свойств полимерных материалов [4]. Каталитическое аминирование спиртов осуществляется при повышенных температурах в присутствии катализаторов на основе оксидов алюминия, хрома, титана, ванадия, железа, никеля молибдена, магния, а также солей тория и природных алюмосиликатов [5].

Полифторированные спирты  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ , получаемые в промышленном масштабе взаимодействием тетрафторэтилена и метанола [6], могут рассматриваться в качестве алкилирующих агентов полиаминов, в частности, различных изомерных полиалкиленполиаминов, которые одновременно способны содержать аминогруппы различной степени замещенности.

Цель работы – каталитическое *N*-полифторалкилирование трис(2-аминоэтил)амин полифторированным спиртом ( $n = 4$ ) в присутствии высокодисперсной монтмориллонитовой глины и исследование методами одномерной и двумерной ЯМР спектроскопии структуры синтезированного соединения.

### Обсуждение результатов

Каталитическое *N*-полифторалкилирование трис(2-аминоэтил)амин 1*H*,1*H*,9*H*-тригидроперфторнонан-1-олом при их мольном соотношении 1:2 приводит к получению преимущественно продукта диалкилирования:



Монтмориллонитовая глина, являясь кислотой Бренстеда [7-9], способствует алкилированию трис(2-аминоэтил)амин через начальные стадии *O*- и *N*-протонирования (на схемах 1 и 2 показано только образование продукта моноалкилирования). Как видно, в обоих случаях происходит генерирование полифторированного карбокатиона, на стабильность которого оказывают существенное влияние атомы фтора, обладающие отрицательным *I*-эффектом. Образование внутримолекулярной водородной связи в дизамещенном аммоний-катионе между группами  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{N}^\oplus$  благоприятно сказывается на повышении его устойчивости.

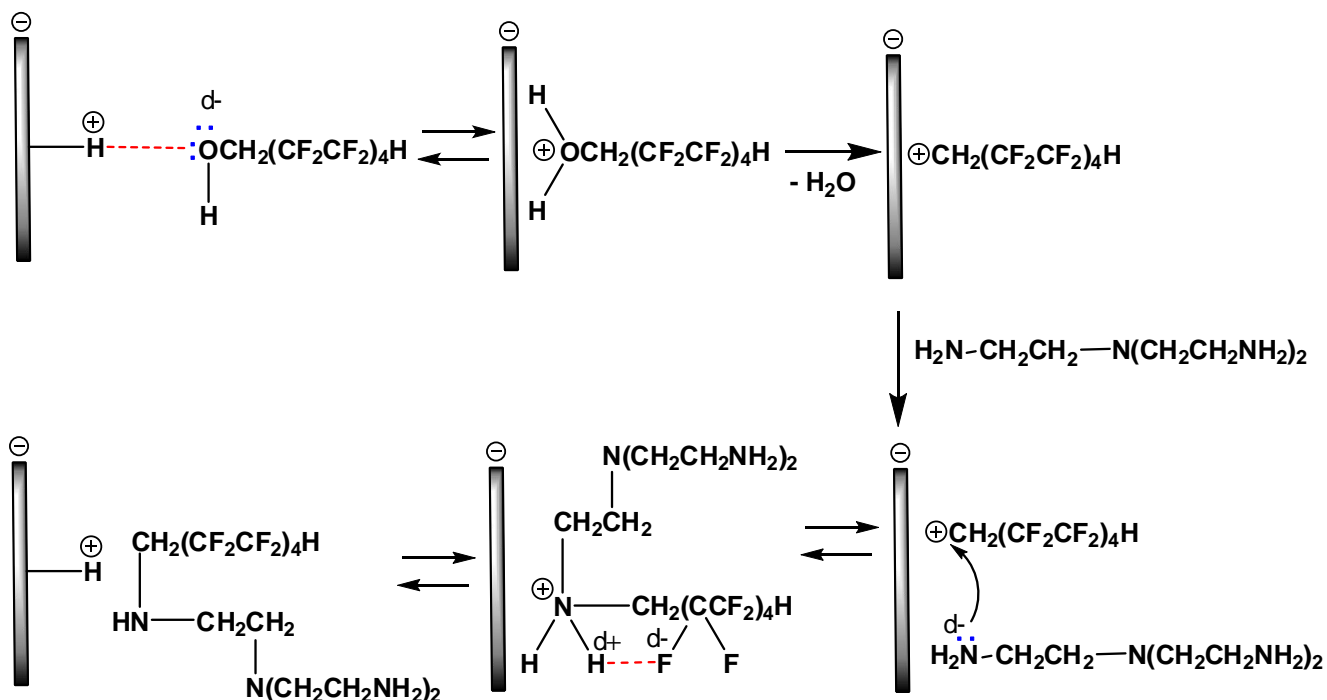


Схема 1. Механизм O-протонирования

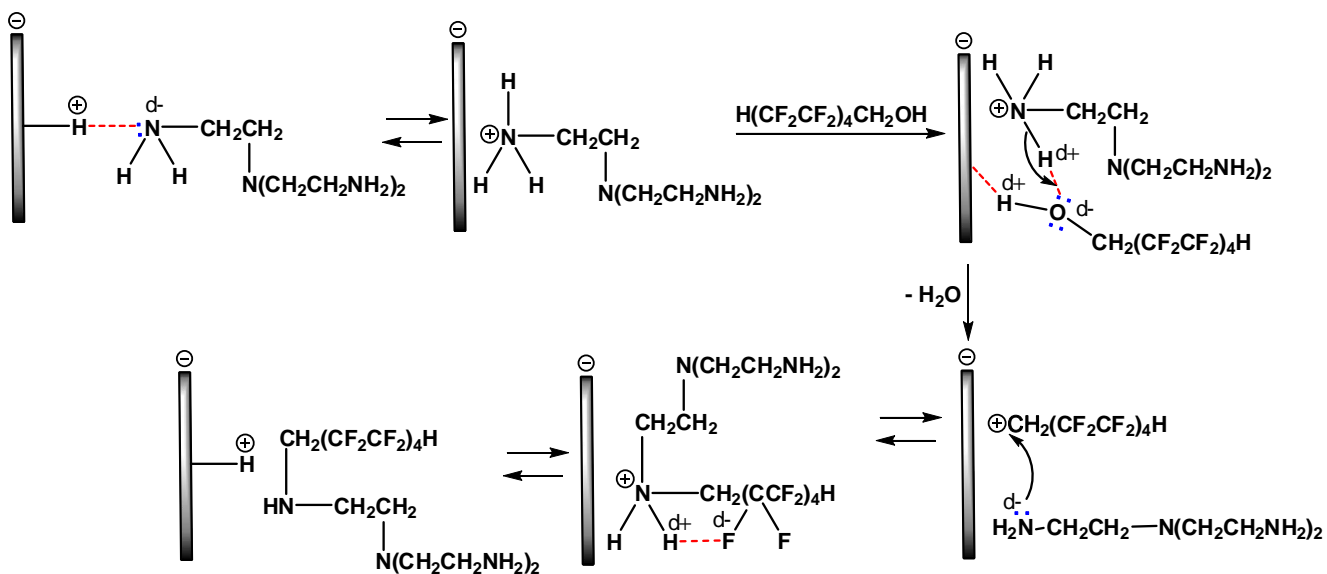
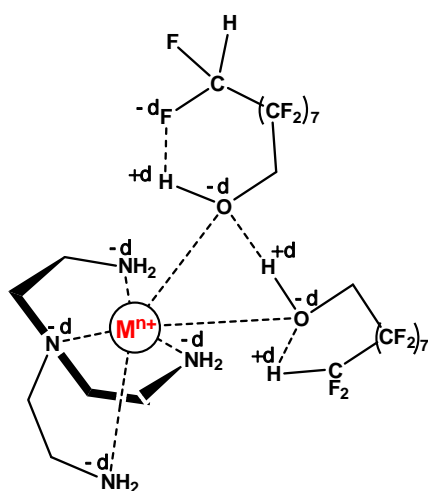
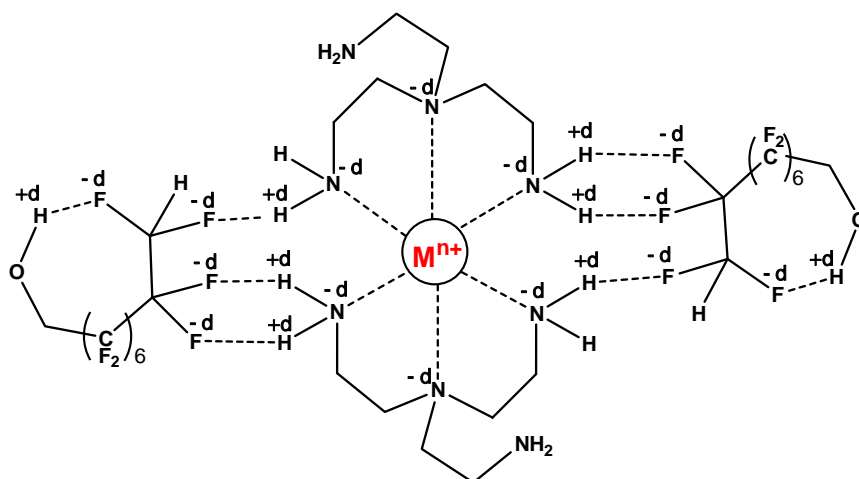


Схема 2. Механизм N-протонирования

Структурной особенностью монтмориллонитовой глины является не только брэнстедовская, но и льюисовская кислотность [7-9], обусловленная наличием вакантно-орбитальных центров  $M^{n+}$  ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ). Формирование донорно-акцепторных комплексов с участием вакантных орбиталей ионов металлов может осуществляться как с неподеленными электронными парами атомов азота аминогрупп трис(2-аминоэтил)амин и кислорода гидроксильных групп 1H,1H,9H-тригидроперфторнонан-1-ола (структура I), так и без участия молекул полифторированного спирта (структура II).



Структура I



Структура II

Таким образом, каталитическое *N*-полифторалкилирование трис(2-аминоэтил)амина 1H,1H,9H-тригидроперфторнонан-1-олом в присутствии монтмориллонитовой глины в мольном соотношении амина и спирта 1:2 приводит к образованию дизамещенного продукта. Показан возможный вклад брэнстедовских и льюисовских центров кислотности в механизм алкилирования.

### Экспериментальная часть

Трис(2-аминоэтил)амин (95%, Keyingchem, Китай) очищен перегонкой и имел следующие характеристики: т.кип. 114 °С (15 мм рт. ст),  $d$  0.976 г·мл<sup>-1</sup>,  $n_D^{20}$  1.497. Полифторированный спирт 1H,1H,9H-тригидроперфторнонан-1-ол ( $\geq 90\%$ , ГалоПолимер, Пермь) имел т.пл. 68-70°С. Прокаленная монтмориллонитовая глина ( $\geq 98\%$ , ТОО В–Clay, Казахстан) имела удельную поверхность 595 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> (по воде) и 64 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> (по азоту), емкость катионного обмена 100 мг-экв / 100 г и была представлена в виде смеси трех основных фракций: 50-100 нм – 10 мас.%, менее 1 мкм – 80 мас.%, менее 10 мкм – 10 мас.%.

**Методика синтеза.** 1 мл (6.67 ммоль) трис(2-аминоэтил)амина и 5.77 г (13,3 ммоль) 1H,1H,9H-тригидроперфторнонан-1-ола в присутствии каталитических количеств монтмориллонита (0.1 мг) диспергировали при частоте ультразвука 40 кГц в запаянной стеклянной ампуле при 80°С в течение 2 ч, с последующим нагревом до 120 °С в течение 6 ч. Исходные реагенты отделяли от продукта реакции экстракцией захлажденным *i*-PrOH при -6°С...+1°С с дальнейшей фракционной вакуумной перегонкой экстракта. Выход 2.27 г (35%), желтое масло,  $R_f$  0.71, т. кип. 133-136 °С (15 мм рт. ст). **Спектр ЯМР <sup>1</sup>H** [CDCl<sub>3</sub>],  $\delta$ , м. д.: 1.56 уш.с (2H, H<sub>2</sub>N), 2.43-2.90 м (12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01 т (4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $J = 14.8$  Гц), 6.07 т.т (2H, HCF<sub>2</sub>,

$J_1 = 4.8$  Гц,  $J_2 = 51.6$  Гц), 7.29 с (2H, HNCH<sub>2</sub>). **Спектр ЯМР <sup>13</sup>C** [CDCl<sub>3</sub>], δ, м. д.: 38.66-39.75 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 41.65 (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 46.01 д (CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $J = 8.1$  Гц), 49.22-59.56 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 60.98 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 104.67-114.00 (CF<sub>2</sub>). **Спектр ЯМР <sup>19</sup>F** [CDCl<sub>3</sub>], δ, м. д.: -121.83 – -122.40 м (CF<sub>2</sub>), -123.70 – -129.76 м (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -137.21 д (CF<sub>2</sub>H,  $J = 48.9$  Гц). **Спектр ЯМР <sup>15</sup>N** (<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N НМВС) [CDCl<sub>3</sub>], δ, м. д.: 18 (NH<sub>2</sub>), 30 (NH), 43 (NCH<sub>2</sub>). **Найдено, %:** С 29.41; Н 2.26; N 5.50. C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>F<sub>32</sub>N<sub>4</sub>. **Вычислено, %:** С 29.58; Н 2.28; N 5.57. *M* 974.41.

Спектры ЯМР регистрировали при комнатной температуре на приборе Bruker AVANCE III HD (400 МГц) в CDCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H – 400.17 МГц, <sup>13</sup>C – 161.99 МГц, <sup>19</sup>F – 376 МГц), используя в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилан. Химические сдвиги ядер <sup>19</sup>F определены относительно CFCl<sub>3</sub>, а ядер <sup>15</sup>N относительно жидкого аммиака, как внешнего стандарта. Элементный анализ проводили на анализаторе CHNS/O Euro EA3100. ТСХ осуществляли на пластинах Sorbfil (Россия), элюент – хлороформ–ацетон (1:1).

#### Список литературы

1. Yang Y., Taponard A., Vantourout J. C., Tlili A., Synthesis of Fluorinated Amines: A Personal Account, ACS Org. Inorg. Au., **2023**, 3(6), 364-370.
2. Yang L., Fan W.-X., Lin E., Tan D.-H., Li Q., Wang H., Synthesis of α-CF<sub>3</sub> and α-CF<sub>2</sub>H amines via the aminofluorination of fluorinated alkenes, Chem. Commun., **2018**, 54, 5907-5910.
3. Baasner B., Klauke E., Hagemann H., Amines containing fluoroalkyl groups: Methods of synthesis and properties, Journal of Fluorine Chemistry, **1983**, 23(5), 478.
4. Кудашев С. В., Методы введения поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы (Обзор), Fluorine notes, **2020**, 3(130), 3-4.
5. Ключев М. Б., Хидекель М. Л., Каталитическое аминирование спиртов, альдегидов и кетонов, Успехи химии, **1980**, XLIX (1), 28-53.
6. Ebnesajjad S., Fluoropolymer Additives: S. Ebnesajjad, R. A. Morgan, Elsevier, William Andrew, **2019**, 304 p.
7. Физико–химические особенности природных глин, Л. Г. Гишинская, Т. Н. Григорьева, Л. И. Разворотнева, Л. Б. Трофимова, Журнал неорганической химии, **2005**, 50(4), 689-698.
8. Кудашев С. В., Модификация ряда гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита, Автореферат диссертации...доктора химических наук (специальность 02.00.06). – ВолгГТУ, Волгоград, **2020**, 48 с.
9. С. В. Кудашев, Ю. М. Шульга, Строение композиционного материала на основе полифторированного спирта и монтмориллонита, Журнал физической химии, **2018**, 92(10), 1582-1587.