

Поступило в редакцию: декабрь 2013

УДК 547.562.32

## Получение пентафторфенола окислением триметил(пентафторфенил)силана

В.Э. Бойко<sup>a,b</sup>, А.А. Тютюнов<sup>a,b</sup>, В.Л. Дон<sup>a,b</sup>, С.М. Игумнов<sup>a,b1</sup>

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

<sup>b</sup> ЗАО НПО "ПиМ Инвест", 119334, Москва, Ленинский пр-т 47  
e-mail: [boykii@mail.ru](mailto:boykii@mail.ru)

**Аннотация.** Разработан новый способ получения пентафторфенола, окислением триметил(пентафторфенил)силана.

**Ключевые слова:** пентафторфенол, гексафторбензол, триметил(пентафторфенил)силан.

Пентафторфенол и его производные находят широкое применение для создания полимеров, обладающих уникальными свойствами [1], синтеза аминокислот, пептидов и нуклеозидов, являющихся интермедиатами в синтезе противоопухолевых агентов, ингибиторов ВИЧ [2-4], в качестве компонентов металлоценовых каталитических систем для полимеризации олефинов [5].

Все известные до настоящего времени способы получения пентафторфенола основаны на реакции нуклеофильного замещения атома фтора в гексафторбензоле гидроокисью калия [6-9] или алкоголятами [10].

В настоящее время гексафторбензол не является промышленно доступным продуктом, в связи с тем, что гексахлорбензол, из которого его получали ранее, запрещен к производству, поэтому возникла необходимость в разработке принципиально нового подхода к синтезу пентафторфенола на основе доступной сырьевой базы.

В литературе описан метод получения пентафторфенола по реакции расщепления боратов перекисью водорода в щелочной среде. Основным недостатком этого метода является необходимость для получения (пентафторфенил)триметоксибората, использовать соответствующий реактив Гриньяра, что существенно усложняет масштабирование этого метода [11, 12].

Ранее нами был разработан простой и эффективный метод получения (пентафторфенил)триметилсилана из пентафторбензойной кислоты или пентафторбромбензола [13]. Поэтому нам представлялось весьма интересным изучить возможность окисления (пентафторфенил)триметилсилана в пентафторфенол.

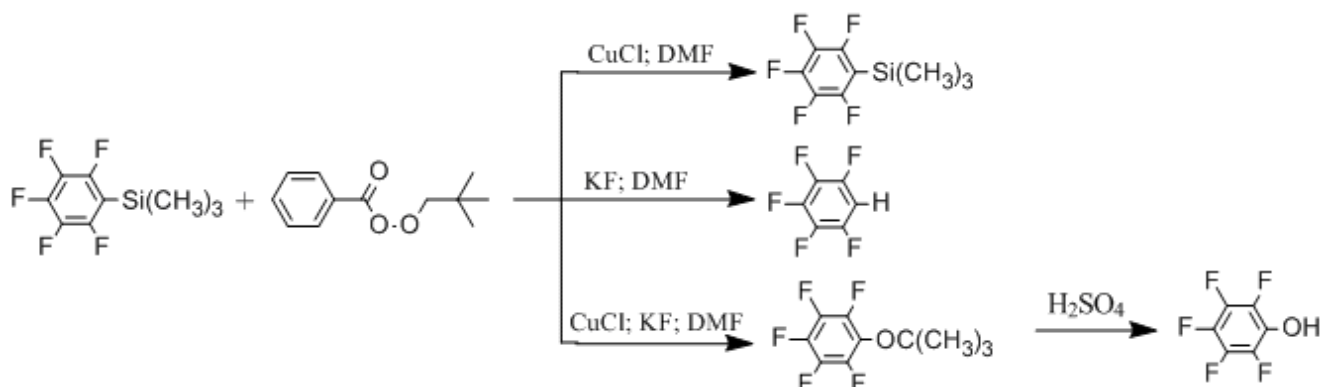
Варьируя природу окислителя и условия проведения реакции было обнаружено, что пентафторфенол образуется с приемлемым выходом 65% только в случае использования в качестве окислителя *трет*-бутилпероксибензоата и проведения реакции в присутствии KF и CuCl в ДМФА. При использовании других окислителей наблюдалось образование пентафторбензола и декафторбифенила в разных соотношениях (Табл 1).

**Табл 1.** Влияние природы окислителя.

#	перекись	Выход %		
		Ph <sub>f</sub> H	Ph <sub>f</sub> OH	Ph <sub>f</sub> Ph <sub>f</sub>
1	PhC(O)OOtBu	22	65	13
2	tBuOOH	89	0	11
3	tBuOOtBu	91	0	9
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	0	0
5	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	84	0	16
6	BaO <sub>2</sub>	73	0	27
7	MnO <sub>2</sub>	49	3	48
8	CrO <sub>3</sub>	72	0	28
9	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	100	0	0

Необходимо отметить, что не наблюдается окисления (пентафторфенил)триметилсилана *tert*-бутилпероксибензоатом в отсутствие фтористого калия или CuCl. В последнем случае основным продуктом реакции является пентафторбензол.

### Схема 1



Другие соли одновалентной меди в отличие от солей двухвалентной меди также катализируют реакцию окисления.

Табл 2. Влияние природы катализатора.

# опыта	Cat.	Выход %		
		Ph <sub>f</sub> OH	Ph <sub>f</sub> H	Ph <sub>f</sub> Ph <sub>f</sub>

1	-	0	100	0
2	CuCl	65	22	13
3	CuBr	52	30	18
4	CuI	55	27	18
5	CuSO <sub>4</sub>	0	100	0
6	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SOH	0	0	0
7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0

При изучении влияния природы растворителя на протекание данной реакции установлено, что наилучшим растворителем для данной реакции является ДМФА.

**Табл. 3.** Влияние природы растворителя.

# опыта	Solv.	Выход %		
		Ph <sub>f</sub> OH	Ph <sub>f</sub> H	Ph <sub>f</sub> Ph <sub>f</sub>
1	ДМФА	65	22	13
2	N-метилпирролидон	58	22	20
3	Тетраметилмочевина	0	100	0
4	Сульфолан	31	35	34
5	Ацетонитрил	30	51	19
6	ДМАА	0	100	0

Так же было исследовано влияние температуры проведения процесса, как оказалось, наилучший выход пентафторфенола получен при проведении процесса при 20 °С и составляет 65%, при 0°С *трет*-бутилпероксибензоат не вступает в реакцию, а последующее отогревание реакционной смеси до комнатной температуры приводит к неконтролируемой экзотермии до 110 °С. Если же реакцию проводить при 50-80 °С выход целевого продукта снижается до 20%.

В итоге нами был разработан новый способ получения пентафторфенола из легкодоступного триметил(пентафторфенил)силана. А так же были оптимизированы условия для проведения процесса в промышленных масштабах.

### Экспериментальная часть

ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  спектры записаны на спектрометре "Bruker AVANCE-300" при 300 и 282 MHz, соответственно, внешний стандарт  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги для  $^1\text{H}$  спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя ( $\delta$  7.25, 4.79) и даются в м.д. относительно TMS. Химические сдвиги спектров  $^{19}\text{F}$  приведены в м.д. относительно  $\text{CFCl}_3$ .

В двухлитровую колбу помещают 500 мл абс. ДМФА и при интенсивном перемешивании добавляют 58г (1 моль) фтористого калия и 9.9г (0.1 моль) хлористой меди. Далее из капельной воронки к реакционной смеси охлажденной до  $10^\circ\text{C}$  добавляют 240г триметил(пентафторфенил)силана, реакционную смесь перемешивают 15-20 минут отогревают до  $20^\circ\text{C}$  и затем из капельной воронки дозируют 194г третбутилпероксибензоата с такой скоростью, чтоб температура реакционной смеси не превышала  $20^\circ\text{C}$ . Затем реакционную смесь разлагают равным объемом 1N HCl, отделяют органический слой, к нему добавляют  $\frac{1}{2}$  объема конц. HCl и кипятят до прекращения газовой выделения. Затем отделяют нижний слой и перегоняют. Получают 119г пентафторфенола. Т.кип.  $143^\circ\text{C}$ , Т.пл.  $34-36^\circ\text{C}$ , ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 10.5 (с, 1H); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ : -165,1 (с, 2F 2,6), -168,3 (с, 2F 3,5), -174,7(с, 1F 4). Найдено (%): C, 39,07; H, 0,61; F, 51,69.  $\text{C}_6\text{HF}_5\text{O}$ . Вычислено (%): C, 39,15; H, 0,55; F, 51,61.

### Список литературы

1. B. Boutevin, A. Rousseau, D. Bosc; *J. Polym. Sci. A, Polym.Chem.*, **1992**, 30(7), 1279-1286;
2. M. S. Ashwood, B. C. Bishop, I. F. Cottrell, K. M. Emerson, D. Hands, J. G. Ho, J. E. Lynch, Y. J. Shi, R. D. Wilson; *Патент США # 7262169*, **2007**;
3. R. P. Beckett, M. Whittaker, A. Miller, F. M. Martin; *WO 9616931* **1996**;
4. T. Sammakia, T. B. Hurley; *J. Org. Chem.*, **2000**, 65(4), 979;
5. F. A.R Kaul, G. T Puchta, H. Schneider, M. Grosche, D. M. W. A Herrmann; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 621, 184;
6. L. A.Wall, W. J.Pummer, J. E.Fearn, J. M.Antonucci; *J. Res. NBS*, **1963**, 67A, 481-497;
7. И. К. Бильдинов, Д. Ф. Мухаметшин, С. И. Коновалов, А. А. Захаров, М. М. Зиннуров; *Патент РФ # 2343142 C2*, **2009**;
8. J. M. Birchall, R. N. Haszeldine; *J. Chem. Soc.*, **1959**, 13-17;
9. W. J. Pummer, L. A. Wall; *Science*, **1958**, 127, 643;
10. E.J. Forbes, R.D. Richardson, M. Stacey, J.C. Tatlow; *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2019–2021;
11. T.Korenaga, F.Kobayashi, K.Nomura, S.Nagao, T.Sakai; *J. Fluorine Chem.*, **2007**, 128, 1153–1157;
12. I.Ikuyo, M.Hitoshi; *Заявка на патент Японии JP 82548(A)*, **2005**;
13. V. E. Boyko, A. A. Tyutyunov, V. L. Don, S. M. Igumnov; *Preparative method for obtaining of (polyfluoroaryl)trimethylsilanes //Fluorine notes*, **2013**, 6 (91).

Статья представлена членом редколлегии С.М. Игумновым