

Поступило в редакцию: февраль 2014

УДК 542.955 : 547.513'116 : 547.514.721 : 547.722.1

Перфторциклобутен и его димеры в реакции Дильса-Альдера с цикlopентадиеном и фураном. Новые данные

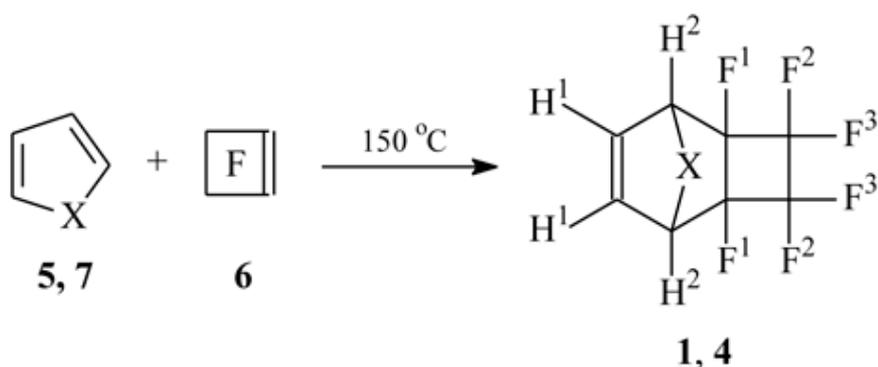
А. Ю. Волконский,* Э. М. Каграманова, **Е. И. Мысов**, Н. Д. Каграманов

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
e-mail: volkonskii@ineos.ac.ru

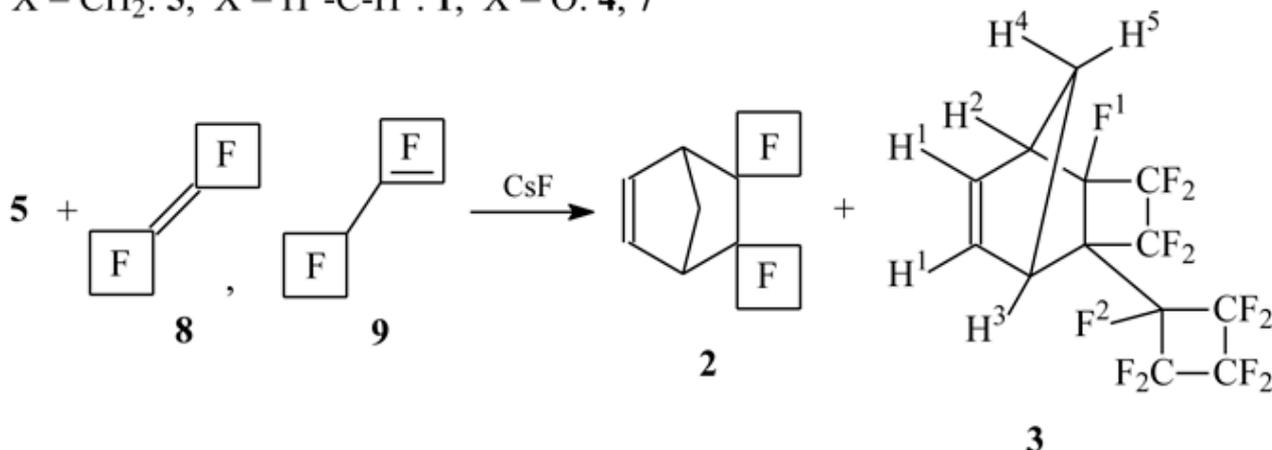
Аннотация: Фторированные норборнены и 7-оксанорборнен, содержащие перфторциклобутановые фрагменты, синтезированы по реакции Дильса-Альдера из перфторциклобутена, либо димеров перфторциклобутена и цикlopентадиена или фурана.

Ключевые слова: перфторциклобутен, димеры перфторциклобутена, цикlopентадиен, фуран, реакция Дильса-Альдера.

Фторсодержащие полимеры на основе норборнена и его аналогов оказались перспективными материалами для экстремальной ультрафиолетовой литографии (см., напр., [1, 2]), а также для создания газопроницаемых [3] и ион-селективных [4] мембран. В настоящей работе приводятся новые данные по синтезу фторсодержащих норборненов (**1-3**) и 7-оксанорборнена (**4**) (см. схему 1), являющихся потенциальными мономерами для получения подобных полимеров.



X = CH₂: **5**; X = H³-C-H⁴: **1**; X = O: **4, 7**



Следует заметить, что в литературе имеются единичные сведения о данных соединениях. Так, в публикации [5] декларировалось получение гексафтортрициклононена (**1**), а в статье [6] сообщалось о его гидроформилировании. Однако ни в одной из них нет ни детального описания синтеза соединения (**1**), ни его характеристик.

Трициклононен (**1**) был получен нами в результате продолжительного нагревания в автоклаве без растворителя циклопентадиена (ЦПД) (**5**) с избытком перфторциклобутена (ПФЦБ) (**6**) с выходом 34% в виде смеси эндо- и экзо-изомеров (16:1). Аналогично, нагреванием фурана (**7**) с избытком ПФЦБ (**6**) был синтезирован также 9-оксатрициклононен (**4**), выделенный с выходом 23%. Низкий выход продуктов объясняется в первом случае необходимостью глубокой очистки целевого трициклононена (**1**) от примеси дициклопентадиена (ДЦПД), а во втором - тем, что в условиях реакции соединение (**4**) в свою очередь вступает в реакцию [2+4]-циклоприсоединения с фураном (**7**) (данные ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии не приводятся).

В литературе описано получение 9-оксатрициклононена (**4**) нагреванием эфирного раствора эквимолярной смеси фурана (**7**) и ПФЦБ (**6**) при 50-60 °С [7]. Нам не удалось повторить этот опыт: при 50-100 °С реакция практически не шла, и лишь при 150 °С конверсия фурана (**7**) составила около 10% через 19 ч. Хотя температура плавления и параметры спектров ЯМР ¹H и ¹⁹F полученного нами соединения отличаются от литературных данных [7], совокупность его спектральных характеристик (ЯМР, КР, масс-спектр, см. табл. 1-3) позволяет приписать ему структуру [2+4]-циклоаддукта (**4**).

В литературе описано также получение диспиронорборнена (**2**) взаимодействием ЦПД (**5**) с димером ПФЦБ (**8**), либо смесью димеров ПФЦБ (**8/9**) в присутствии CsF [8, 9]. При этом авторы утверждали, что в реакцию Дильса-Альдера может вступать только перфторбициклобутилен (**8**), тогда как олефин (**9**) остается инертным, и в присутствии CsF для него имеет место лишь изомеризация в димер (**8**) [9]. В результате более тщательных очистки и изучения продуктов реакции нами установлено, что при нагревании ЦПД (**5**) со смесью димеров ПФЦБ (**8/9**)* в присутствии CsF образуются [2+4]-циклоаддукты из обоих олефинов: диспиронорборнен (**2**) и 2-нонафторциклобутилзамещенный трициклононен (**3**), при этом выход диспиронорборнена (**2**) всегда больше при любом соотношении исходных димеров (**8/9**). Кроме того оказалось, что чистый диспиронорборнен (**2**) является твердым веществом, а не жидкостью, как это сообщалось в [9]**.

Полимеризация синтезированных нами фторированных норборненов (**1**, **2**), а также 7-оксанорборнена (**4**) была исследована в Филипс-университете г. Марбурга (ФРГ) в группе профессора Хайтца [10].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹⁹F (внешний эталон CF₃COOH) зарегистрированы на спектрометре "Bruker WP-200SY" в CDCl₃, спектры КР - на спектрометре "Ramanog HG-2S", масс- и хромато-масс-спектры - на масс-спектрометрах "VG 7070E" и "Polaris/GCQ" (ЭУ, 70 эВ). Препаративная ГЖХ (ПГЖХ) проводилась при 150 °С на колонках QF1 на хромосорбе (длина 4 м, диаметр 25 мм) или FS1265 на хромосорбе (длина 3.6 м, диаметр 25 мм).

ЦПД (**5**) и фуран (**7**) получали пиролизом ДЦПД и пироглизовой кислоты соответственно и хранили при -78 °С. ПФЦБ (**6**) [11] и димеры ПФЦБ (**8/9**) с примесью моногидроциклоалкана (**10**) [12] синтезировали по известным методикам, состав смеси определяли по данным ЯМР и ГЖХ.

Характеристики синтезированных соединений представлены в таблицах 1-3.

2,3,3,4,4,5-Гексафтортрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонен-7 (**1**)

Смесь 5.93 г (89.7 ммоль) ЦПД (**5**), 18.65 г (115.0 ммоль) ПФЦБ (**6**) и 0.2 г гидрохинона нагревали в автоклаве 72 ч при 150 °С. После охлаждения низкокипящие вещества отгоняли, остаток фильтровали и промывали автоклав небольшим количеством эфира. Перегонкой объединенных фильтратов получено 11.94 г (58%) циклоаддукта (**1**) чистотой ≥98%, примесь ДЦПД - 1.2% (ЯМР, ГЖХ), т.кип. 58-59 °С (20 Торр). ПГЖХ (QF1) перегнанного продукта выделено 6.89 г (34%) трициклононена (**1**) в виде бесцветной жидкости, представляющей собой смесь эндо/экзо-изомеров (16/1), чистота ≥99.9%, содержание ДЦПД ≤0.01% (ЯМР, ГЖХ).

5-Норборнен-2-спиро-1'-(2',2',3',3',4',4'-гексафторциклобутан)-3-спиро-1''-(2'',2'',3'',3'',4'',4''-гексафторциклобутан) (2) и 2-гептафторциклобутил-3,3,4,4,5-пентафтортрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонен-7 (3).

В запаянной стеклянной ампуле нагревали при 80 °С 1.78 г (27.0 ммоль) ЦПД (5), 6.84 г смеси димеров ПФЦБ (8/9) и моногидроциклоалкана (10) [(8)/(9)/(10) = 1.0/0.51/0.15; 20.7 ммоль в пересчете на C₈F₁₂] и 3.24 г (21.3 ммоль) свежепрокаленного CsF в течение 16 ч, периодически встряхивая. По окончании реакции надосадочная жидкость помимо других компонентов содержала циклоаддукты (2) и (3) в соотношении 4.4:1.0 (ЯМР, ГЖХ).

Аналогично нагревали 6 ч 3.19 г (48.3 ммоль) ЦПД (5), 11.11 г смеси димеров ПФЦБ (8/9) и моногидроциклоалкана (10) [(8)/(9)/(10) = 1.0/0.82/0.33; 33.7 ммоль в пересчете на C₈F₁₂] и 7.37 г (48.5 ммоль) CsF, а также 0.45 г (6.82 ммоль) ЦПД (5), 1.49 г смеси димеров ПФЦБ (8/9) и моногидроциклоалкана (10) [(8)/(9)/(10) = 1.0/4.5/3.9; 4.39 ммоль в пересчете на C₈F₁₂] и 1.18 г (7.76 ммоль) CsF. Полученные растворы помимо других компонентов содержали циклоаддукты (2) и (3) в соотношении ~2:1 (ЯМР, ГЖХ).

Реакционные смеси фильтровали, осадок промывали эфиром, объединенные фильтраты упаривали и остаток перегоняли, собирая фракцию с т.кип. 61-66 °С (5 Торр). ПГЖХ (FS1265) перегнанного продукта получено 12.83 г (56%) циклоаддукта (2) в виде белого твердого вещества, чистота ≥99%, содержание ДЦПД ≤0.01% (ЯМР, ГЖХ), а также 2.04 г (9%) циклоаддукта (3) в виде белого легкоплавкого твердого вещества, чистота ≥99% (ЯМР, ГЖХ).

2,3,3,4,4,5-Гексафтор-9-оксатрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонен-7 (4)

Смесь 9.6 г (0.141 моля) фурана (7) и 44.7 г (0.276 моля) ПФЦБ (6) нагревали в автоклаве 72 ч при 150 °С. После охлаждения низкокипящие вещества отгоняли, остаток растворяли в эфире и фильтровали. Аналогично получали эфирный раствор циклоаддукта (4) из 4.4 г (0.065 моля) фурана (7) и 32.4 г (0.200 моля) ПФЦБ (6). Объединенные эфирные растворы упаривали, перегонкой остатка получено 11.0 г (23%) 9-оксатрициклононена (4) в виде бесцветной жидкости, застывающей в белую кристаллическую массу, чистота ≥99%.

Таблица 1. Температуры кипения и плавления, спектры КР и данные элементного анализа синтезированных соединений.

Соединение	Т. кип./°С (р/Торр) [т. пл./°С]	Спектр КР, ν/см ⁻¹	Найдено (%) Вычислено (%)			Брутто-формула
			С	Н	F	
1	57.5 (20)	1569.0 оч.с (C=C)	<u>47.3</u> 47.4	<u>2.50</u> 2.65	<u>50.2</u> 50.0	C ₉ H ₆ F ₆
2	71.5-72 (7) [52-53] ^a	-	-	-	-	-
3	[31-33]	1569.2 ср (C=C)	<u>40.0</u> 40.0	<u>1.64</u> 1.55	<u>58.2</u> 58.4	C ₁₃ H ₆ F ₁₂
4	68-69 (20) [50-51.5] ^b	1568.5 оч.с (C=C)	<u>41.9</u> 41.8	<u>1.78</u> 1.75	<u>49.7</u> 49.5	C ₈ H ₄ F ₆ O

^a Бесцветная жидкость [9]. ^b Т.пл. 59 °С [7].

Таблица 2. Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F синтезированных соединений.

Соединение	δ , м.д. (J/Гц)	
	^1H	^{19}F
1 эндо-изомер	1.71 (д.т.т, 1H, H(4), $^2J_{\text{H}(4),\text{H}(3)} = 11.6$, $^4J_{\text{H}(4),\text{F}(1)} = 6.8$, $^5J_{\text{H}(4),\text{F}(2)}$ или $^3) = 2.1$); 1.89 (уш.д, 1H, H(3), $^2J_{\text{H}(3),\text{H}(4)} = 11.6$); H(3),H(4) – АВ-система; 3.38 (с, 2H, H(2)); 6.54 (с, 2H, H(1))	-112.5 (уш.д.т, 2F, F(1), $^4J_{\text{F}(1),\text{H}(4)} \approx ^3J_{\text{F}(1),\text{F}(2)}$ или $^3) \approx 6.5$); -51.3 и -50.4 (оба д.м, оба 2F, F(2) и F(3), АВ-система, $J_{\text{AB}} = 225$)
1 экзо-изомер	2.24 (уш.д, 1H, H(3), $^2J_{\text{H}(3),\text{H}(4)} = 9.8$); 2.39 (уш.д.м, 1H, H(4), $^2J_{\text{H}(4),\text{H}(3)} = 9.8$); H(3),H(4) – АВ-система; 3.22 (уш.м, 2H, H(2)); 6.18 (уш.м, 2H, H(1))	-110.2 (м, 2F, F(1)); -49.7 и -47.8 (оба д.м, оба 2F, F(2) и F(3), АВ-система, $J_{\text{AB}} = 225$)
3	1.72 (уш.д.м, 1H, H(5), $^2J_{\text{H}(5),\text{H}(4)} = 11.6$); 2.16 (уш.д, 1H, H(4), $^2J_{\text{H}(4),\text{H}(5)} = 11.6$); H(4),H(5) – АВ-система; 3.47 и 3.56 (оба уш.с, оба 1H, H(2) и H(3)); 6.63 (уш.с, 2H, H(1))	-101.5 (уш.д.д, 1F, F(1), $J_{\text{д}} = 51.5$, $J_{\text{д}} = 28.6$); -94.8 (уш.с, 1F, F(2)); -55.5 - -39.9 (м, 10F, пять CF_2^- групп)
4	5.28 (уш.с, 2H, H(2)); 6.84 (уш.с, 2H, H(1)) ^a	-114.5 (м, 2F, F(1)); -52.5 (м, 4F, F(2, 3)) ^a

^a Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F ср. лит. [7].

Таблица 3. Масс-спектры синтезированных соединений.

Соединение	m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%))
1 эндо-изомер	228 $[\text{M}]^+$ (8.7); 209 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (0.6); 189 $[\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_4]$ и/или $[\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6]^+$ (1.7); 169 $[\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_5]^+$ (2.6); 163 $[\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_4]^+$ (3.0); 145 $[\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3]^+$ (3.5); 128 $[\text{M} - \text{C}_2\text{F}_4]^+$ (8.7); 127 $[\text{M} - \text{C}_2\text{HF}_4]^+$ (19.6); 109 $[\text{C}_7\text{H}_6\text{F}]^+$ (5.2); 69 $[\text{CF}_3]^+$ (6.5); 66 $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$ (100); 57 $[\text{C}_3\text{H}_2\text{F}]^+$ (6.5); 51 $[\text{CHF}_2]^+$ (6.5); 39 $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ (8.7)
1 экзо-изомер	228 $[\text{M}]^+$ (15.7); 209 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (1.1); 189 $[\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_4]$ и/или $[\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6]^+$ (2.4); 177 $[\text{M} - \text{CHF}_2]^+$ (4.8); 169 $[\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_5]^+$ (4.1); 163 $[\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_4]^+$ (4.3); 159 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_3]^+$ (4.8); 145 $[\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3]^+$ (8.9); 133 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3]^+$ (7.8); 128 $[\text{M} - \text{C}_2\text{F}_4]^+$ (17.8); 127 $[\text{M} - \text{C}_2\text{HF}_4]^+$ (43.0); 109 $[\text{C}_7\text{H}_6\text{F}]^+$ (8.7); 77 $[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2]^+$ (8.5); 69 $[\text{CF}_3]^+$ (8.7); 66 $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$ (100); 57 $[\text{C}_3\text{H}_2\text{F}]^+$ (7.4); 51 $[\text{CHF}_2]^+$ (7.4); 39 $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ (8.7)
2	390 $[\text{M}]^+$ (2.3); 351 $[\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_{10}]$ и/или $[\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_{12}]^+$ (3.2); 331 $[\text{C}_{13}\text{H}_4\text{F}_9]$ и/или

	$C_{10}H_2F_{11}^+$ (5.6); 311 [$C_{13}H_3F_8$ и/или $C_{10}HF_{10}^+$] (6.6); 290 [$M - C_2F_4^+$] (22.8); 289 [$M - C_2HF_4^+$] (25.4); 275 [$C_7HF_{10}^+$] (16.4); 269 [$C_{11}H_4F_7^+$] (23.2); 239 [$M - C_3HF_6^+$] (28.0); 231 [$C_8H_2F_7^+$] (22.7); 221 [$M - C_3F_7^+$] (26.6); 219 [$C_{10}H_4F_5^+$] (41.4); 201 [$C_{10}H_5F_4^+$] (49.4); 200 [$C_{10}H_4F_4^+$] (33.9); 190 [$C_9H_6F_4^+$] (30.9); 189 [$C_9H_5F_4^+$] (36.4); 170 [$C_6H_3F_5^+$] (43.0); 169 [$C_6H_2F_5^+$] (50.9); 151 [$C_6H_3F_4^+$] (40.1); 66 [$C_5H_6^+$] (100); 65 [$C_5H_5^+$] (39.4) ^a
3	390 [M^+] (6.1); 371 [$M - F^+$] (2.5); 351 [$C_{13}H_5F_{10}$ и/или $C_{10}H_3F_{12}^+$] (4.6); 331 [$C_{13}H_4F_9$ и/или $C_{10}H_2F_{11}^+$] (5.8); 311 [$C_{13}H_3F_8$ и/или $C_{10}HF_{10}^+$] (6.1); 301 [$C_{12}H_5F_8^+$] (6.8); 290 [$M - C_2F_4^+$] (17.2); 289 [$M - C_2HF_4^+$] (27.6); 269 [$C_{11}H_4F_7^+$] (20.2); 239 [$M - C_3HF_6^+$] (25.9); 219 [$C_{10}H_4F_5^+$] (39.7); 201 [$C_{10}H_5F_4^+$] (44.0); 200 [$C_{10}H_4F_4^+$] (32.7); 189 [$C_6H_3F_6^+$] (25.6); 170 [$C_6H_3F_5^+$] (46.0); 169 [$C_6H_2F_5^+$] (46.6); 151 [$C_6H_3F_4^+$] (31.6); 115 [$C_6H_5F_2^+$] (37.9); 66 [$C_5H_6^+$] (100); 65 [$C_5H_5^+$] (44.8)
4	191 [$C_8H_3F_4O$ и/или $C_5HF_6O^+$] (0.2); 181 [$C_7H_2F_5^+$] (0.6); 163 [$C_4HF_6^+$] (3.4); 132 [$C_3HF_5^+$] (4.3); 114 [$C_3H_2F_4^+$] (3.0); 101 [$C_2HF_4^+$] (4.8); 93 [$C_3F_3^+$] (3.6); 75 [$C_3HF_2^+$] (4.8); 68 [$C_4H_4O^+$] (100); 57 [$C_3H_2F^+$] (3.4); 51 [CHF_2^+] (3.4); 40 [$C_3H_4^+$] (6.1); 39 [$C_3H_3^+$] (8.7); 31 [CF^+] (5.5); 29 [CHO^+] (6.9)

^a Масс-спектр ср. лит. [9].

* *Использованные в настоящей работе смеси димеров ПФЦБ (8/9) содержали также некоторое количество продукта гидрофторирования – 1-гидро-1-нонафторциклобутил-2,2,3,3,4,4-гексафторциклобутана (10), который в присутствии CsF количественно дегидрофторируется in situ до фторолефинов (8/9)*

** *Параметры спектров ЯМР 1H и ^{19}F полученного в настоящей работе диспиронорборнена (2) практически совпадают с литературными данными [9]*

Список литературы

1. C. Chang, D. Barnes, L. D. Seger, L. F. Rhodes, R. P. Lattimer, G. M. Benedikt, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2012**, 25, 161-169.
2. T. Yamashita, M. Morita, Y. Tanaka, J. J. Santillan, T. Itani, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2011**, 24, 165-172.
3. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. Lopez-Gonzalez, E. Riande, *J. Membr. Sci.*, **2010**, 361, 78-88.
4. A. A. Santiago, J. Vargas, J. Cruz-Gomez, M. A. Tlenkopatchev, R. Gavino, M. Lopez-Gonzalez, E. Riande, *Polymer*, **2011**, 52, 4208-4220.
5. В. А. Альбеков, В. Н. Миронов, А. Ф. Бенда, П. Ф. Поташников, Г. А. Сокольский, *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии фторорган. соед. (20-22 мая 1986 г.)*, Москва, **1986**, с. 3 [V. A. Al'bekov, V. N. Mironov, A. F. Benda, P. F. Potashnikov, G. A. Sokol'sky, *Abstr. of V National Organofluorine Conference (May 20-22 1986)*, Moscow, **1986**, p. 3].
6. И. И. Керов, В. Л. Яшкир, Г. А. Корнеева, И. И. Крылов, Е. В. Сливинский, А. В. Игнатенко, *Нефтехимия*, **1998**, 38, 171-178 [I. I. Kerov, V. A. Yashkir, G. A. Korneeva, I. I. Krylov, E. V. Slivinskii, A. V. Ignatenko, *Petroleum Chemistry*, **1998**, 38, 156-163 (Engl. Transl.)].
7. В. А. Альбеков, А. Ф. Бенда, А. Ф. Гонтарь, Г. А. Сокольский, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1988**, 897-900 [V. A. Al'bekov, A. F. Benda, A. F. Gontar', G. A. Sokol'sky, I. L. Knunyants, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1988**, Vol. 37, No. 4 (Engl. Transl.)].
8. R. D. Chambers, J. R. Kirk, G. Taylor, R. L. Powell, *J. Fluor. Chem.*, **1983**, 22, 393-395.
9. A. E. Bayliff, M. R. Bryce, R. D. Chambers, J. R. Kirk, G. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 1191-1193.
10. T. Haselwander, *Dissertation*, Marburg, **1996**.
11. *Синтезы фторорганических соединений*, под ред. И. Л. Кнунянца и Г. Г. Якобсона, Химия, Москва, 1973, с. 46 [*Syntheses of Organofluorine Compounds*, Eds. I. L. Knunyants, G. G.

Yakobson, Khimiya, Moscow, **1973**, p. 46.]

12. R. D. Chambers, G. Taylor, R. L. Powell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 426-428.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии Д.х.н. Н.Д. Чканиковым