

УДК 547.443.446

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-11-14

*В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин***СИНТЕЗ ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОНО-, ДИ- И ТРИПЕРОКСИДОВ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: chapurkin@vstu.ru

При взаимодействии алифатических и ароматических фторсодержащих карбонильных соединений с гидропероксидом трет-бутила образуются 1-гидроксипероксиды, углеводородные аналоги которых, в основном, неустойчивы. Обсуждается возможность их выделения и дальнейшие превращения.

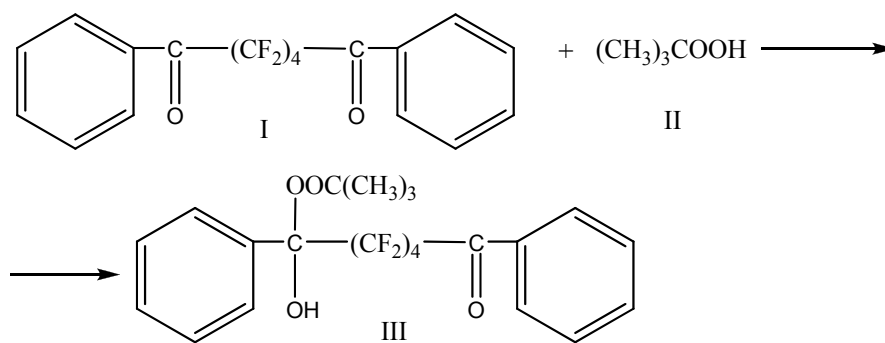
Ключевые слова: гидропероксид трет-бутила, фторсодержащие карбонильные соединения, фторпероксиды.

Ранее авторами сообщалось, что при взаимодействии фторсодержащих β -дикетонов и β -кетозэфиров с гидропероксидом трет-бутила (ГПТБ) образуются гидроксипероксиды [1, 2]. Гидроксипероксиды являются инициаторами процессов хлорирования и сульфохлорирования углеводородов, инициаторами полимеризации виниловых мономеров и структурирования каучуков [3, 4]. Известные инициаторы имеют ряд недостатков, которые не позволяют использовать их для создания полимерных материалов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях, в частности применение их для процессов полимеризации фтормономеров приводит к значительному снижению термостойкости и

морозостойкости конечного полимера [5, 6].

Взаимодействие фторсодержащих карбонильных соединений, содержащих несколько С=О-групп, с ГПТБ в литературе малоизучено, тогда как получение новых пероксидов, содержащих в молекуле фторированные фрагменты, представляет интерес, так как это дает возможность получить новые структурирующие агенты для эластомерных композиций, которые смогут обеспечить необходимый комплекс свойств [7].

В данной работе изучено взаимодействие фторсодержащих симметричных ароматических и циклических дикетонов с ГПТБ, при этом были получены соответствующие 1-гидроксипероксиды:



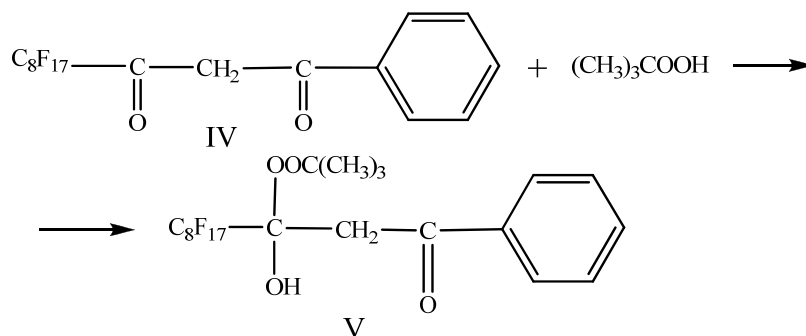
Соотношение реагентов – дикетон:ГПТБ как 1:1,15. Выход продукта составил 63 %. Увеличение концентрации ГПТБ, повышение температуры или увеличение времени реакции на увеличение выхода конечного продукта не влияет. Реакцию по второй карбонильной группе провести не удалось, вероятно, из-за стерических факторов.

Полученный пероксид представляет собой твердое кристаллическое вещество, которое хорошо растворяется во многих органических растворителях, таких как ацетон, эфир, хлоро-

форм и др., но плохо растворяется в углеводородах и воде.

В случае фторированных несимметричных β -дикетонов наличие в молекуле двух неэквивалентных реакционных центров обуславливают неоднозначность протекания реакции с нуклеофильными реагентами, при этом более реакционноспособной является С=О-группа с фторированным фрагментом.

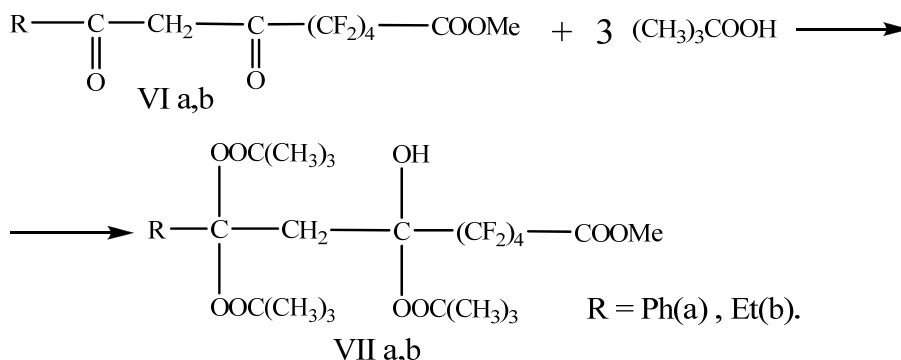
Синтез 1-гидроксипероксида(V) проводили по следующей реакции:



Реакцию проводили при 40 °С в течение 5 часов в присутствии хлорида кальция и хлорной кислоты. Выход составил 78 %. Полученное вещество представляет собой твердое кристаллическое вещество хорошо растворимое в полярных органических растворителях, но плохо растворимое в воде. Строение полученных ве-

ществ подтверждены ИК- и ¹H-ЯМР-спектроскопией, индивидуальность на ТСХ (*Silufol UV-254* в системах – эфир:пентан – 1:5, эфир:гептан – 1:5).

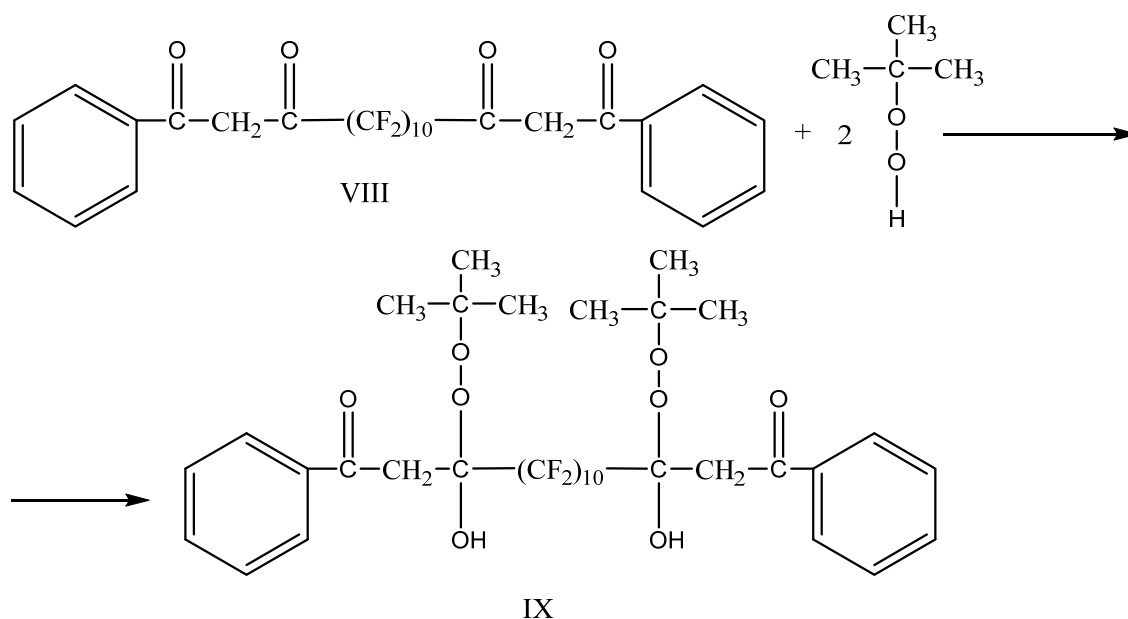
При взаимодействии дикетоэфиров на основе перфторадипиновой кислоты с ГПТБ были получены продукты, содержащие три трет-бутилперокси-группы:



Реакцию проводили при 40 °С в течение 5 часов в среде хлороформа в присутствии хлористого кальция и кислотного катализатора. Выходы составили 94 % и 75 % соответственно. Оба соединения представляют собой вязкие маслянистые жидкости, хорошо растворимые

в органических растворителях, таких как эфир, ацетон, хлороформ.

Изучение взаимодействия тетракетона(VIII) с гидропероксидом трет-бутила показало, что реакция протекает с образованием дипероксида(IX).



Синтез проводили при температуре 0–5 °С, в качестве растворителя использовали эфир. За ходом реакции наблюдали с помощью ТСХ (*Silufol UV-254* в системе – эфир:пентан = 1:5). Строение полученных веществ подтверждены ИК и ¹Н-ЯМР-спектроскопией, индивидуальность на ТСХ (*Silufol UV-254* в системах – эфир:пентан = 1:5, эфир:пентан:хлороформ = 1:4:1).

Таким образом, анализ полученных результатов исследований взаимодействия полифторсодержащих ди- и тетракарбонильных соединений с ГПТБ, приводящих к получению моно-, ди- и трипероксидов, позволяет сделать вывод об определяющем влиянии на реакционную способность карбонильных соединений фторалкильных групп. Полученные пероксиды представляют интерес как новые структурирующие агенты для эластомерных композиций.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на приборе *Specord IR-75* в тонкой пленке для чистых маслообразных веществ, в вазелиновом масле – для кристаллических, спектры ЯМР ¹Н – на спектрометрах *Varian Mercury-300 ВВ* (300,73 МГц) и *Bruker DRX-500* (500,13 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Строение полученных веществ подтверждены ИК- и ¹Н-ЯМР-спектроскопией, индивидуальность на ТСХ (*Silufol UV-254* в системах – эфир:пентан – 1:5, эфир:пентан:хлороформ – 1:4:1).

Дикетоны (I, IV) получали по методике [8], дикетозэфиры по методике [9], тетракетон по методике [10].

6-Гидрокси-1-оксо-6-трет-бутилперокси-1,1-ди-фенил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексан (III). В реактор, снабженный мешалкой, капельной воронкой и термометром помещают 4,1 г (0,01 моль) 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-1,6-дифенилгекса-1,6-дион в 5мл хлороформа, затем охлаждают до 0 °С и при перемешивании добавляют 2,25 г. (0,025 моль) гидропероксида трет-бутила. Реакционную смесь доводят комнатной температуры и выдерживают 1 час. Растворитель и не прореагировавший гидропероксид трет-бутила отгоняют под вакуумом. Выход продукта 3,15г (63 %). Т. пл. 49–50 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 840 (О-О), 1029 (СОО), 1724 (С=О), 3322 (ОН). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.17 с (9Н, (СН₃)₃С), 4.74 с (1Н, ОН). 7.17-7.90 м (5Н, Ph). Найдено, %: С 32.80; Н 3.64; O_{акт.} 3.19. C₂₇H₂₀F₈O₄. Вычислено, %: С 33.47; Н 3.57; O_{акт.} 3.20.

3-Гидрокси-1-оксо-3-трет-бутилперокси-1-фенил-4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,9,9,10,10,11,11,11-

гептадекафторундекан (V). Аналогично методике получения соединения (III). Выход продукта 78 %. Т. пл. 38–39 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 836 (О-О), 1112 (СОО), 1720 (С=О), 3364 (ОН). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.18 с (9Н, (СН₃)₃С), 3.45 к (2Н, СН₂, J=28 Гц), 7.23 с (1Н, ОН). 7.18-7.51 м (5Н, Ph). Найдено, %: С 14.45; Н 3.00; O_{акт.} 2.45. C₂₁H₁₇F₁₇O₄. Вычислено, %: С 14.76; Н 2.59; O_{акт.} 2.44.

8-Гидрокси-6,6,8-третрет-бутилперокси-8-фенил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторметилоктаноат (VIa). В реактор, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают 0,5 г (0,001 моль) метил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-6,8-диоксо-6,8-диоксо-8-фенилоктаноата в 3 мл хлороформа. Смесь охлаждают до температуры 0 °С и при перемешивании добавляют 0,5 г CaCl₂, а затем прикапывают 0,1 мл 30 %-ной хлорной кислоты и 0,36 г (0,004 моль) гидропероксида трет-бутила. Перемешивают в течение 1 часа при 0 °С, постепенно доводят до комнатной температуры. Подогревают до температуры +40 °С и выдерживают еще 3 часа. Смесь выливают в воду для растворения CaCl₂, органический слой экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают 1 % -ным раствором гидрокарбоната натрия до нейтральной среды и сушат над MgSO₄. Растворитель и остаток ГПТБ отгоняют под вакуумом. Выход продукта составил 0,62 г (94 %). n_D²⁰ 1.4494 d₄²⁰ 1.2242. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 840 (О-О), 1144 (СОО), 1784 (С=О), 3322 (ОН). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.20 с (27Н, (СН₃)₃С), 2.74 к (2Н, СН₂, J =28 Гц), 3.92 с (3Н, ОСН₃), 4.62 с (1Н, ОН), 7.15-8.05 м (5Н, Ph). Найдено, %: С 48.26; Н 5.83; O_{акт.} 7.32. C₂₇H₃₈F₈O₉. Вычислено, %: С 49.24; Н 5.78; O_{акт.} 7.31.

8-Гидрокси-6,6,8-третрет-бутилперокси-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторметилдеканоат (VIб). Получали по приведенной выше методике. Выход продукта 75 %. n_D²⁰ 1.3926, d₄²⁰ 1.3099. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 864 (О-О), 944 (СОО), 1796 (С=О), 3408-3444 (ОН). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.15 т (3Н, СН₃ СН₂, J =7 Гц), 1.18 с (27Н, (СН₃)₃С), 2.33 м (2Н, СН₂СН₃), 2.52 м (2Н, СН₂), 3.88 с (3Н, ОСН₃), 5.16 с (1Н, ОН), 7.46-8.05 м (5Н, Ph). Найдено, %: С 44.35; Н 5.83; O_{акт.} 6.29. C₂₃H₃₈F₈O₉. Вычислено, %: С 45.25; Н 6.23; O_{акт.} 7.86.

3,14-дигидрокси-3,14- ди-трет-бутил-перокси-1,16-дифенил-3-(декаперфторметил)гексадекан-1,16-дион (IX). В реактор, снабженный мешалкой, капельной воронкой и термометром

метром помешают 5,9 г (0,01 моль) 1,16-дифенил-3-(декаперфторметил)гексадекан-1,3,11,16-тетрона в 5 мл хлороформа, затем охлаждают до 0 °С и при перемешивании добавляют 2,25 г (0,025 моль) гидропероксида трет-бутила. Реакцию ведут в течении одного часа. Затем реакционную смесь постепенно доводят до комнатной температуры. Растворитель и непрореагировавший гидропероксид трет-бутила отгоняют под вакуумом. Выход продукта 4,27 г (63 %). Т. пл. 64–65 °С (разл.). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 850 (О-О), 1030 (СОО), 1806 (С=О), 3402-3445 (ОН). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.21 с (18Н, (СН₃)₃С), 3.81 к (4Н, СН₂, J=28 Гц), 9.11 с (2Н, ОН)]. 7.49-7.93 м (10Н, Ph)]. Найдено, %: С 44.58; Н 3.23; О_{акт.} 5.43. С₃₆Н₃₄Ф₂₀О₈. Вычислено, %: С 44.35; Н 3.49; О_{акт.} 5.44.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chapurkin, V.V. Particularity primary per oxide derivative synthesis from reaction fluorinated carbonyl compounds with hydrogen peroxide. / V.V.Chapurkin, V.P.Medvedev, S.V. Chapurkin // Fluorine notes. -2016. N 5 (108). -P. 1-2.
2. Чапуркин, В. В. Синтез пероксидов на основе полифторсодержащих поликарбонильных соединений / В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, М. А. Ваниев, С. В. Чапуркин, С. В. Борисов // ЖОХ. – 2009. – Т. 79. Вып. 2. – С. 254–257.
3. Chapurkin, V.V. Features of the structure formation of fluoroelastomers by fluoroperoxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // International Polymer Science and Technology. -2016. -Т. 43. -N 2. -P.37-40.
4. Чапуркин, В. В. Особенности сшивки фторкаучука СКФ-32 под воздействием излучения лазера / В. В. Чапуркин, С. Е. Тескер, Е. И. Тескер, С. В. Кокорина // Высокомолекуляр. соед. Серия А, Б. – 2003. – Т. 45. № 2. – С. 253–257.
5. Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.
6. Полоник, В. Д. Модификация эластомерных композиций фторорганическими соединениями / В. Д. Полоник, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок // Каучук и резина. – 2014. – № 2. – С. 16–19.
7. Чапуркин, В. В. Структурирование фторэластомеров фторпероксидами / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // ЖПХ. – 2015. – Т. 88, вып. 8. – С. 1161–1167.
8. Чапуркин, В. В. Взаимодействие дифторангидридов

перфтордикарбоновых кислот с этил- и фенилмагнийбромидами / В. В. Чапуркин, А. О. Литинский, О. С. Леонтьева и др. // ЖОХ. – 2005. – Т. 75. – № 7. – С. 1199–1201.

9. Чапуркин, В. В. Особенности конденсации Кляйзена для диметилового эфира перфтордодекадикарбоновой кислоты / В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, С. В. Чапуркин // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81. – № 3. – С. 520–521.

10. Пат. 2421442 РФ, МПК С 07 С 49/167 и др. Способ получения фторсодержащих тетракетонов / Чапуркин В. В., Рахимов А. И., Чапуркин С. В.; ВолгГТУ. – 2011. Заявл. 17.02.2010; опубл. 29.06. 2011. Бюлл. № 8.

REFERENCES

1. Chapurkin, V.V. Particularity primary per oxide derivative synthesis from reaction fluorinated carbonyl compounds with hydrogen peroxide / V.V.Chapurkin, V.P.Medvedev, S.V. Chapurkin // Fluorine notes. -2016. N 5 (108). -P. 1-2.
2. Chapurkin V.V. Synthesis of Peroxides Based on Polyfluorated Polycarbonyl Compounds // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 7. -P. 1188-1191).
3. Chapurkin, V.V. Features of the structure formation of fluoroelastomers by fluoroperoxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // International Polymer Science and Technology. -2016. -Т. 43. -N 2. -P.37-40.
4. Чапуркин, В. В. Особенности сшивки фторкаучука SKF-32 under the influence of laser radiation / V.V.Chapurkin, S.E.Tesker, E.I.Tesker and others// High molecular weight compounds. Series A and B. Series. -2003. -V.45. -N 2. -P.253-257 (in Russian).
5. Polonic, V.D. Modification of the elastomer compositions of organomercury compounds / V.D. Polonic, H.R.Procopchuc, G.S.Shashoc // Kauchuk and rubber. -2014. -N 2. -P.16-19.
6. Nudelman Z.N. Fluoroelastomer: Fundamentals, Processing and application -M.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. - 384 p.
7. Чапуркин, В. В. Структурирование фторэластомеров с фторпероксидами / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // Log butt. Chemistry. 2015. V. 88. N 8. P. 1282-1287.
8. Chapurkin, V.V. Reaction of Perfluorocarbonyl Chlorides with Ethyl- and Phenylmagnesium Bromides / V.V.Chapurkin, A.O. Litinsky, O.S.Leonteva // Russian Journal of General Chemistry. - 2005. - Vol. 75, № 7. - С. 1136-1138.
9. Chapurkin, V.V. Features of claisen condensation of dimethyl perfluorododecanedicarboxylate / V.V. Chapurkin., A.O.Litinsky., O.S.Leonteva et al // Russ.J.Gen.Chem. -2011. -V.81. -N.7. -P.1074-1076.
10. Пат. 2421442 RF, МПК С 07 С 49/167 et al. Synthesis of fluoro-substituted aryl peroxides / V.V.Chapurkin, A.I.Rachimov, S.V.Chapurkin. VolgGTU. - Zajavl. 17.02.2010; opubl. 29.06.2011. Bjul. № 8. (in Russian).

V. V. Chapurkin, S. V. Chapurkin

SYNTHESIS POLYFLUORINE-CONTAINING OF MONO-, DI-, TRIPEROXIDES

Volgograd State Technical University

Abstract. During interaction aliphatic and aromatic fluorine-containing carbonyl compounds with hydroperoxide tret-butyl 1- hydroxylperoxides is obtained, hydrocarbonic analogs of which, mainly are not unstable. Possibility of their extraction and further chemical transformation are discussing.

Keywords: hydroperoxide tret-butyl, fluorine-containing carbonyl compounds, fluoroepoxide.