

В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин*

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФТОРКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Волгоградский государственный технический университет

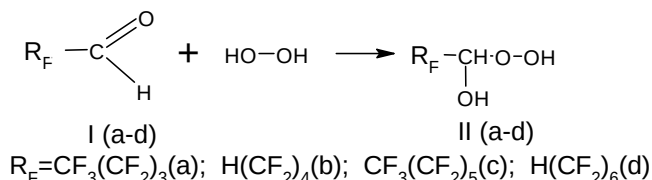
E-mail: chapurkin@vstu.ru*

Взаимодействие алифатических и ароматических фтор карбонильных соединений с пероксидом водорода приводит к образованию 1-гидрокси-1-гидропероксидов, углеводородные аналоги которых, в основном, неустойчивы. Показана возможность их выделения и дальнейшие превращения.

Ключевые слова: фторпероксиды, полифторированные карбонильные соединения, гидроксигидропероксиды

Известно, что реакция нефторированных алифатических альдегидов и кетонов с пероксидом водорода приводит к образованию 1-гидрокси-1-гидропероксидов, низкая устойчивость которых препятствовала их выделению в индивидуальном состоянии [1; 2].

Изучено взаимодействие алифатических перфтор- и гидроперфторальдегидов с пероксидом водорода, при этом были выделены в индивидуальном состоянии соответствующие 1-гидрокси-1-гидропероксиды [3]:

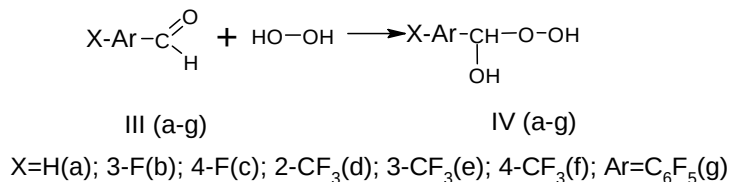


Синтезированные 1-гидрокси-1-гидропероксиды представляют собой белые кристаллические вещества, легко растворимые в ацетоне, эфире, этилацетате, не растворимые в углеводородах.

Первичные продукты присоединения пе-

роксида водорода к ароматическим альдегидам ранее не были выделены.

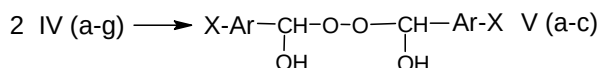
В работах [4–5] показана возможность получения фторзамещенных гидроксигидропероксифенилметанов взаимодействием бензальдегида и его фторзамещенных с пероксидом водорода.



Неожиданным оказалось то, что для выделения гидроксигидропероксифенилметанов потребовалось применение в качестве растворителя для этой реакции неполярного растворителя, тогда как в более ранних работах [1] рекомендовалось применение полярных растворителей, в частности, диэтилового эфира. Фторзамещенные гидроксигидропероксифенилметаны легко растворимы во многих полярных растворителях: диэтиловый эфир, ацетон, диок-

сан, ацетонитрил, тетрагидрофуран, однако, в воде они в течение суток превращаются в 1, 1'-дигидроксипероксиды [3].

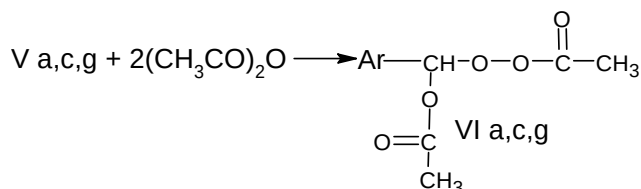
Наиболее устойчивыми из фторзамещенных гидроксигидропероксифенилметанов оказались трифторметилзамещенные, синтез которых можно проводить и при температуре выше 0 °С, тогда как для других пероксидов с повышением температуры наблюдается превращение гидроксигидропероксидов в 1, 1'-дигидроксипероксиды.



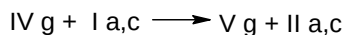
Наибольшее влияние на устойчивость ароматических гидроксигидропероксифенилметанов оказывает наличие трифторметильной группы в о-положении, что позволяет проводить реакцию при комнатной температуре, и при

этом не наблюдается образование 1, 1'-дигидроксипероксидов.

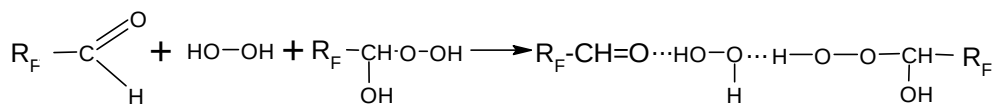
Гидроксильная и гидропероксидная группы в гидроксигидропероксифенилметанах легко подвергаются ацилированию.



Неожиданным оказался путь протекания реакции гидроксигидропероксифенилметана, содержащего трифторметильную группу в 2-положении с алифатическим перфторальдегидом [3].



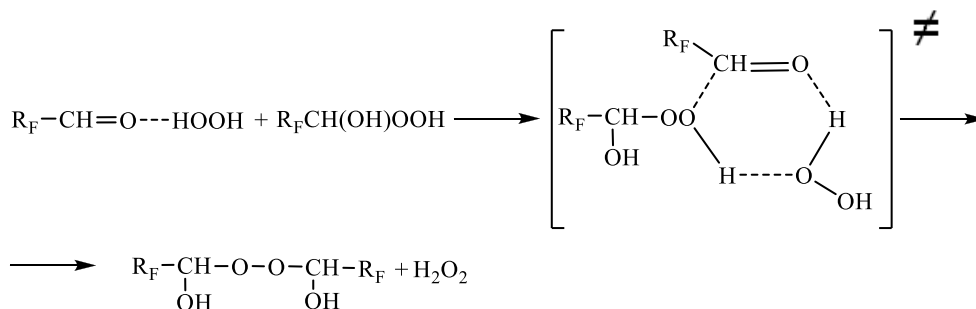
Более электрофильная молекула перфторалкилальдегида отрывает пероксидную группу от ароматического гидроксигидропероксида, при этом реакция, вероятно, идет через образование переходного циклического состояния



В представленном ассоциате возрастают электрофильные свойства карбонильной группы, что способствует нуклеофильной атаке,

Присоединению к фторзамещенным алифатическим и ароматическим 1-гидрокси-1-гидропероксидам второй молекулы карбонильного соединения благоприятствует избыток пероксида водорода, а не карбонильного соединения, как считалось ранее [1; 10]. В простейшем случае, это объясняется ассоциативным взаимодействием карбонильного соединения с пероксидом водорода и 1-гидрокси-1-гидропероксида.

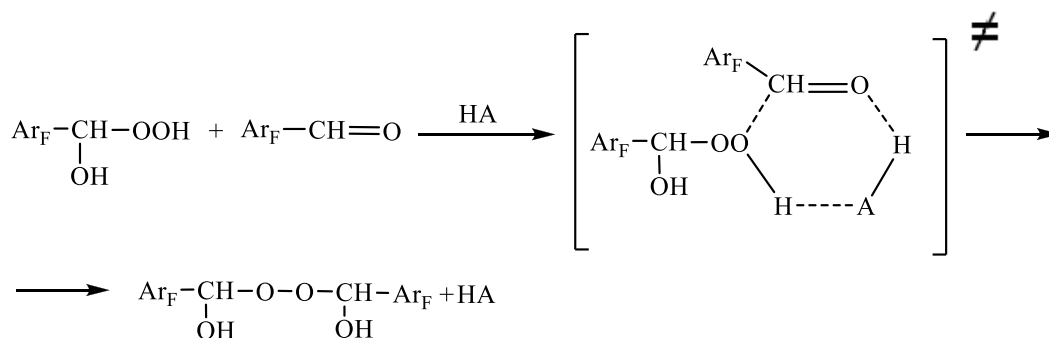
протекающей через стадию шестичленного активированного комплекса:



Представленная схема позволяет объяснить причину более быстрого протекания первой стадии реакции перфторальдегидов с избытком пероксида водорода (образование 1-гидрокси-1-гидропероксида) и длительности второй стадии этой реакции (превращение 1-гидрокси-1-гидропероксида в 1, 1'-дигидроксипероксид). Введение электроноакцепторных атомов фтора и фторалкильных групп понижает электронную плотность на атоме кислорода гидропероксидной группы и затрудняет образование активированного шестичленного переходного состояния. Так, введение трифторметильной группы в ароматическое ядро приводит к тому, что 1, 1'-дигидроксипероксиды не образуются в условиях, характерных для других замещенных бензальдегидов [3]. Неожиданным оказался тот факт, что в этих условиях электроноакцепторный эффект пяти атомов фтора в ароматическом

ядре не мешает образованию 1, 1'-дигидрокси-пероксида. Причиной такого поведения атомов фтора в ароматическом ядре является взаимодействие с полярным растворителем.

Было найдено, что образованию 1, 1'-дигидроксипероксида на основе перфторбензальдегида благоприятствует проведение реакции в полярной среде. Известно, что в полярных растворителях имеет место значительное снижение электроноакцепторных свойств пентафторфенильной группы, что связано со специфической сольватацией атомов фтора в ароматическом ядре [6], тогда для атомов фтора в трифторметильной группе в аренах проявление специфической сольватации в полярных растворителях не наблюдается. В то же время полярные растворители, как и пероксид водорода, могут принимать участие в образовании переходного шестичленного комплекса:



На основании вышеприведенных данных можно сказать следующее. По реакции поли- и перфторированных карбонильных соединений с пероксидом водорода получены первичные продукты присоединения – гидрокси-гидропероксиды, углеводородные аналоги которых, как правило, неустойчивы и в индивидуальном состоянии не выделены.

При исследовании взаимодействия фторзамещенных бензальдегидов с пероксидом водорода обнаружено, что атомы фтора в ароматическом ядре в большей степени подвержены влиянию растворителя, чем в алкильной группе заместителя. Такое же влияние фторированных заместителей отмечалось и при изучении взаимодействия фторароматических карбонильных соединений с гидропероксидом трет-бутила [7].

Введение электроноакцепторных атомов фтора и фторалкильных групп активирует карбонильную группу в реакции с пероксидом водорода и способствует образованию гидрокси-гидропероксида, но при этом затрудняет присоединение второй молекулы карбонильно-

го соединения для превращения в 1, 1'-дигидрокси-пероксид. Синтезу последних благоприятствует избыток пероксида водорода и проведение реакции в полярных растворителях.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на приборе Specord IR-75 в тонкой пленке для чистых маслообразных веществ, в вазелиновом масле – для кристаллических, спектры ЯМР ^1H – на спектрометрах Varian Mercury-300 BV (300,73 МГц) и Bruker DRX-500 (500,13 МГц), внутренний стандарт – ТМС.

1-Гидро-1-гидрокси-1-гидроперокси-перфторпентан (IIa). Смесь 0,78 г (0,021 моль) пероксида водорода, 3,4 г (0,014 моль) перфторпентанала в 10 мл дихлорметана перемешивали 1 ч при 0–5 °С. Смесь выдерживали при перемешивании в токе сухого азота 3 ч при 15–20 °С. Полученный пероксид перекристаллизовывали из смеси дихлорметан-эфир (10:1). Выход 2,9 г (75 %), кристаллы белого цвета, т. пл. 16–17 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 835 с (OOH),

870 с (O-O), 1130 ср (COO), 3340 уш (ОН). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5,43 с (1H, CH), 6,66 с (2H, OH и OOH). Найдено, %: C 21,15; H 1,12; O_{акт.} 5,43. $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_3$. Вычислено, %: C 21,28; H 1,06; O_{акт.} 5,67.

1,5-Дигидро-1-гидрокси-1-гидроперокси-перфторпентан (Пб) получали по приведенной выше методике взаимодействием 1,2 г (0,034 моль) пероксида водорода и 5,2 г (0,023 моль) 5-гидроперфторпентанала. Получили 4,8 г (80 %), кристаллы белого цвета, т. пл. 10–11 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 838 с (OOH), 865 с (O-O), 1140 ср (COO), 3320 уш (ОН). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5,45 с (1H, CH), 6,33 т (1H, HCF_2 , $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ 5,2 Гц), 7,36 с (2H, OH и OOH). Найдено, %: C 22,51; H 1,72; O_{акт.} 6,48. $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_8\text{O}_3$. Вычислено, %: C 22,72; H 1,51; O_{акт.} 6,06.

1-Гидро-1-гидрокси-1-гидроперокси-перфторгептан (Пв) получали по приведенной выше методике взаимодействием 0,5 г (0,015 моль) пероксида водорода и 3,5 г (0,01 моль) перфторгептанала. Получили 3,4 г (80 %), кристаллы белого цвета, т. пл. 67–68 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 846 с (OOH), 870 с (O-O), 1150 ср (COO), 3360 уш (ОН). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5,47 т (1H, CH, $^3\text{J}_{\text{H,F}}$ 9,4 Гц), 6,72 с (2H, OH и OOH). Найдено, %: C 22,12; H 0,81; O_{акт.} 4,21. $\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_{13}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 21,99; H 0,79; O_{акт.} 4,18.

1,7-Дигидро-1-гидрокси-1-гидроперокси-перфторгептан (Пг) получали по приведенной выше методике взаимодействием 1,1 г (0,03 моль) пероксида водорода и 6,6 г (0,02 моль) 7-гидроперфторгептанала. Получили 6,3 г (87 %), кристаллы белого цвета, т. пл. 64–65 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 843 с (OOH), 860 с (O-O), 1130 ср (COO), 3350 уш (ОН). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5,68 т (1H, CH, $^3\text{J}_{\text{H,F}}$ 8,0), 6,73 тт (1H, HCF_2 , $^2\text{J}_{\text{H,F}}$ 50,3, $^3\text{J}_{\text{H,F}}$ 5,1), 6,33 с (2H, OH и OOH). Найдено, %: C 23,46; H 1,17; O_{акт.} 4,41. $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_{12}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 23,08; H 1,09; O_{акт.} 4,39.

Фторзамещенные гидрокси-гидропероксифенилметаны (IVа-ж) получали взаимодействием бензальдегида и его фторзамещенных с пероксидом водорода по методике, приведенной в работе [7]. Константы полученных соединений соответствовали литературным данным.

1-Ацетокси-1-ацетопероксифенилметан (VIa) получали взаимодействием 7,1 г (0,07 моль) уксусного ангидрида и 0,05 мл H_2SO_4 конц. с 4,2 г (0,03 моль) пероксида (Va) при –20 – (–15) °С. Смесь выдерживали 1 ч при (–10) – 0 °С. Промывали раствором NaHCO_3

и водой до нейтральной среды. Сушили над MgSO_4 . Продукт реакции выделяли после вакуумирования при 40 °С/ 1 мм. рт. ст. в течение 2 ч. Получили 4,0 г (60 %), бесцветная жидкость, n_D^{20} 1,5035. ИК спектр, ν , см^{-1} : 854 с (O-O), 1020 ср (COO), 1211 сл (COO), 1753 с (C=O), 1784 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1,98 с (3H, (O)CCCH₃), 2,02 с (3H, OO(O)CCCH₃), 7,17–7,30 м (5H, C_6H_5) 7,45 с (1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$). Найдено, %: C 58,18; H 5,46; O_{акт.} 7,11. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 58,92; H 5,36; O_{акт.} 7,14.

1-Ацетокси-1-ацетоперокси-(4-фторфенил)метан (VIб) получали аналогично (VIIa) взаимодействием 3,2 г (0,02 моль) пероксида (Vb), 5,1 г (0,05 моль) уксусного ангидрида и 0,03 мл H_2SO_4 конц. Выход 1,2 г (50 %), бесцветная жидкость, n_D^{20} 1,4920. ИК спектр, ν , см^{-1} : 864 с (O-O), 1051 ср (COO), 1211 сл (COO), 1743 с (C=O), 1764 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2,01 с (3H, (O)CCCH₃), 2,07 с (3H, OO(O)CCCH₃), 7,17–7,30 м (5H, C_6H_5), 7,42 с (1H, 4-FC₆H₄CH). Найдено, %: C 54,07; H 4,77; O_{акт.} 6,50. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FO}_3$. Вычислено, %: C 54,64; H 4,55; O_{акт.} 6,61.

1-Ацетокси-1-ацетоперокси-перфторфенилметан (VIв) получали аналогично (VIIa) взаимодействием 2,3 г (0,01 моль) пероксида (Vж), 3,0 г (0,03 моль) уксусного ангидрида и 0,02 мл H_2SO_4 конц. Выход 1,9 г (62 %), бесцветная жидкость, n_D^{20} 1,4405. ИК спектр, ν , см^{-1} : 855 с (O-O), 1054 ср (COO), 1185 сл (COO), 1748 с (C=O), 1791 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2,07с (3H, (O)CCCH₃), 2,11 с (3H, OO(O)CCCH₃), 7,63с (1H, $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}$). Найдено, %: C 39,99; H 2,13; O_{акт.} 4,96. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_5\text{O}_5$. Вычислено, %: C 41,08; H 2,33; O_{акт.} 5,10.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антоновский, В. Л. Органические перекисные инициаторы / В. Л. Антоновский. – М.: Химия, 1972. – 447 с.
2. Рахимов, А. И. Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1979. – 392 с.
3. Чапуркин, В. В. Новая реакция α -оксигидропероксидов / В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, С. В. Чапуркин // ЖОрХ. – 1981. – Т. 17. – Вып. 7. – С. 1546–1547.
4. Чапуркин, В. В. Синтез и особенности термического разложения фторсодержащих 1-гидрокси-1-гидропероксидов и 1,1'-дигидропероксидов / В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, С. В. Чапуркин // ЖОХ. – 2009. – Т. 79. – Вып. 2. – С. 254–257.
5. Чапуркин, В. В. Термическое разложение фторсодержащих перекисных производных карбонильных соединений / В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, С. В. Чапуркин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 (39) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 81–84.

6. Власов, В. М. Количественное влияние пентафторфенильного кольца на реакционную способность заместителей / В. М. Власов, Г. Г. Якобсон // Усп. химии. 1974. – Т. 43. – Вып. 19. – С. 1642–1668.

7. Чапуркин, В. В. О синтезе 1-гидропероксидов фторзамещенных аренов / В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин // Известия ВолгГТУ : науч. журнал № 5 (240) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 15–17.

REFERENCES

1. Antonovsky, V. L. Organic peroxide initiators. – M.: Chemistry. – 1972. – 447 p.

2. Rakhimov, A. I. Chemistry and technology of organic peroxide compounds / M.: Chemistry. 1979. -392 p.

3. Chapurkin, V. V. New reaction of α -oxyhydroperoxides / V.V.Chapurkin, A.I. Rakhimov, S.V.Chapurkin // ZhOrKh. - 1981. - V.17.- Issue 7. - P.1546-1547.

4. Chapurkin, V. V. Synthesis and features of thermal decomposition of fluorine-containing 1-hydroxy-1-hydroperoxides and 1, 1'-dihydroperoxides / V.V.Chapurkin, A.I. Rakhimov, S.V.Chapurkin // Russian Journal of General Chemistry. - 2009. - Vol. 79. - Issue 2. - P. 242-245.

5. Chapurkin, V. V. Thermal decomposition of fluorine-containing peroxide derivatives of carbonyl compounds / V.V.Chapurkin, A.I. Rakhimov, S.V.Chapurkin // Volgograd State Technical University News: scientific journal No. 1(39)/ Volgograd State Technical University.-Volgograd, 2008.- (Series "Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials").-P.81-84.

6. Vlasov, V. M. Quantitative influence of the pentafluorophenyl ring on the reactivity of substituents / Vlasov V.M., Yakobson G.G. // Advances in Chemistry. 1974. - Vol. 43. - Issue 19. - Pp. 1642-1668.

7. Chapurkin, V. V. On the synthesis of 1-hydroperoxides of fluorosubstituted arenes / V.V.Chapurkin, S.V.Chapurkin // Bulletin of VolGTU: scientific journal No. 5 (240) / VolGTU.- Volgograd, 2020.- (Series "Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials"). – P. 15–17.

V. V.Chapurkin, S. V.Chapurkin

ON THE INTERACTION OF FLUOROCARBONYL COMPOUNDS WITH HYDROGEN PEROXIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. The interaction of aliphatic and aromatic fluorocarbonyl compounds with hydrogen peroxide leads to the formation of 1-hydroxy-1-hydroperoxides, the hydrocarbon analogues of which are generally unstable. The possibility of their purification and further transformations is shown.

Keywords: fluoroperoxides, polyfluorinated polycarbonyl compounds, hydroxyhydroperoxide