

В. Г. Никитин, Р. З. Гильманов, Ф. Г. Хайрутдинов,  
Н. А. Покалюхин, Н. С. Хайруллина, А. Р. Хайруллин

# НЕКОТОРЫЕ ЭФИРЫ ФТОРДИНИТРОСПИРТОВ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: фтординитроэтанол, фтординитробутанол, ацилирование, реакция Михаэля.

Изучена реакция ацилирования 2-фтор-2,2-динитроэтанол-1, 4-фтор-4,4-динитробутанол-1 хлорангидридами непредельных кислот. Структура синтезированных эфиров непредельных кислот доказана присоединением 1,1,1-тринитрометана по кратной связи.

Keywords: fluorodinitroetanol, fluorodinitrobutanol, acylation, Michael reaction.

The acylation reaction of 2-fluorine-2,2-dinitroetanol-1, 4-fluorine-4,4-dinitrobutanol-1 was studied chlorine heptoxides. The structure of the synthesized esters of unsaturated acids was proved by the connection of 1,1,1-trinitromethane by the multiple bond.

Алифатическим фторсодержащим спиртам за последние 20 лет уделяется большое внимание, особенно за рубежом: разрабатываются способы получения, изучаются физические, спектральные и химические свойства.

Интерес к этим соединениям обусловлен тем, что как сами спирты, так и их производные находят применение в качестве полупродуктов синтеза биологически активных веществ, мономеров для полимеризации и сополимеризации, поверхностно-активных веществ, в качестве компонентов твердых ракетных топлив и в других областях техники.

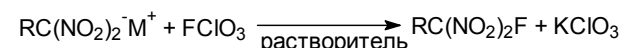
По химии алифатических фторсодержащих спиртов имеется огромное количество оригинальных работ, но большая часть из которых патенты, что затрудняет поиск тех или иных сведений [1].

Небольшая часть сведений по реакционной способности фторсодержащих спиртов приведена в работе [2].

Сведения о фторнитросодержащих спиртах изложены в обзоре [3].

С целью изучения химических свойств спиртов, содержащих в своей молекуле фтординитрометильные заместители, нами была разработана лабораторная технология синтеза данного класса органических соединений.

В качестве исходного продукта для синтеза фтординитроспиртов был выбран фтординитрометан, способ получения которого подробно описан в литературе [4-7]:

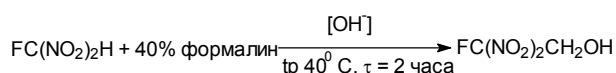


M = K, Na, NH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>;

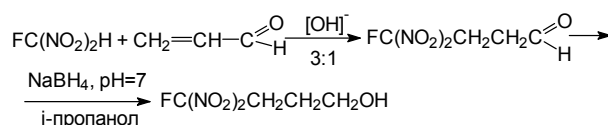
R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, H и др.

Щелочные соли производных динитрометана гладко фторируются перхлорилфторидом. Фторпроизводные получают высокой степени чистоты и с высокими выходами.

2-Фтор-2,2-динитроэтанол-1, необходимый для проведения химических реакций, получали по методике [8]. Реакция протекает по уравнению:

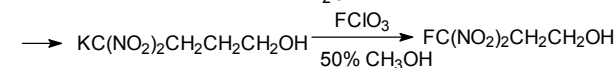
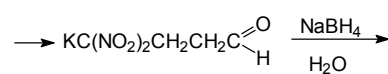
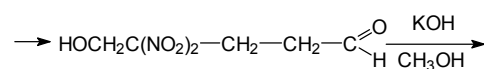
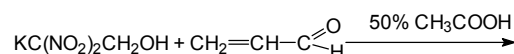


4-Фтор-4,4-динитробутанол-1 был приготовлен по схеме:



Выход 4-фтор-4,4-динитробутанол-1 составляет 68%.

Нами разработан и альтернативный метод синтеза:



Выход 4-фтор-4,4-динитробутанол-1 составляет 72%.

С целью изучения химических свойств синтезированных фтординитроалканолов была исследована реакция ацилирования хлорангидридами непредельных кислот: акриловой, метакриловой, кротоновой.

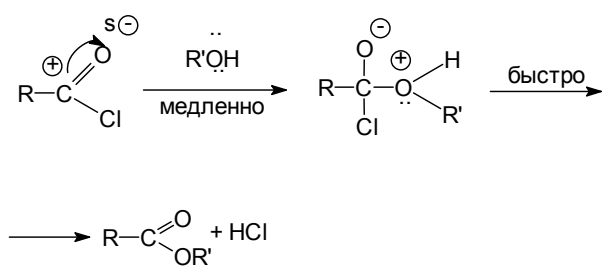
Хлорангидриды непредельных кислот синтезированы по готовым методикам, физико-химические константы полностью совпадают с литературными [9].

Реакцию ацилирования синтезированных фтординитроалканолов хлорангидридами непредельных кислот проводили в 3-х горлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, используя эквимольные соотношения реагентов и 0,05 г однохлористой меди как ингибитора полимеризации непредельных эфиров.

Время реакции – 5 часов, температура реакции – 60-65°C.

По окончании реакции избыток хлорангида удалялся в вакууме, а полученные масла перегонялись.

Анализируя результаты реакции ацилирования фтординитроалканолов, можно добавить, что данная реакция идет по механизму:



где  $R' = \text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

Чем выше локализация электронной плотности на атоме кислорода гидроксила спирта и больше положительный заряд на атоме углерода хлорангидрида, тем успешнее протекает реакция ацилирования.

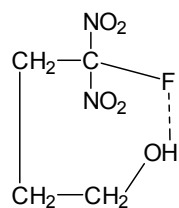
Действительно, в случае ацилирования 2-фтор-2,2-динитроэтанола, выход продуктов реакции составляет 82-95%.

Однако, ацилирование 4-фтор-4,4-динитробутанола-1 хлорангидридом акриловой кислоты дает целевой продукт с выходом всего 35%.

Увеличение времени выдержки, температуры реакции не приводило к повышению выхода эфира. По-видимому, мы склонны полагать, что в данном случае мешают стерические факторы.

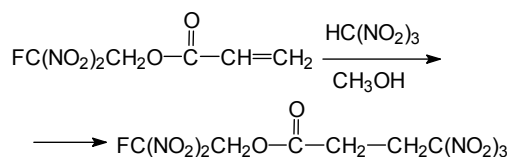
Действительно, в случае 2-фтор-2,2-динитроэтанола эта молекула всегда линейна, но 4-фтор-4,4-динитробутанол-1 может в условиях реакции ацилирования находиться в виде цикличе-

ского соединения за счет образования внутримолекулярной водородной связи  $\text{H} \dots \text{F}$ :



Это, по всей вероятности, и тормозит скорость протекания реакции ацилирования и является причиной низкого выхода целевого продукта.

Для доказательства структуры синтезированных непредельных эфиров фтординитроалканолов проведена реакция Михаэля – присоединение 1,1,1-тринитрометана по кратной связи:



Физико-химические свойства синтезированных соединений представлены в табл. 1

**Таблица 1 – Физико-химические свойства синтезированных эфиров фтординитроспиртов, выхода реакции Михаэля**

| № п/п | Структурная формула                                                                                                        | Выход, % | $T_{\text{кип}}$ , °C или $T_{\text{пл}}$ | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup> | MR <sub>D</sub> |       |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------|------------|--------------------------------|-----------------|-------|
|       |                                                                                                                            |          |                                           |            |                                | Выч.            | Найд. |
| 1     | $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$                                    | 82       | 75/4 мм                                   | 1,4390     | 1,4169                         | 37,70           | 38,28 |
| 2     | $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$                        | 90       | 92/4 мм                                   | 1,4340     | 1,3554                         | 42,33           | 42,80 |
| 3     | $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$                         | 95       | 106/ 4 мм                                 | 1,4480     | 1,4195                         | 42,33           | 42,00 |
| 4     | $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$              | 35       | 87/1 мм                                   | 1,4500     | 1,3270                         | 46,97           | 47,50 |
| 5     | $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$            | 34       | 54                                        | -          | -                              | -               | -     |
| 6     | $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ | 39       | 42                                        | -          | -                              | -               | -     |

### Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре модели Nicolet is5.

#### Акриловый эфир 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1

В 3-х горлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещали 3 г

(0,1М) 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1, 1,94 г (0,12М) хлорангидрида акриловой кислоты, 0,05 г однохлористой меди в качестве ингибитора полимеризации. Давали выдержку при температуре 60°C в течение 5 часов.

Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, избыток хлорангидрида удаляли в вакууме, а полученное масло перегоняли.

Выход акрилового эфира 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1 – 3,35 г (82%).

Ткип = 75°C / 4 мм.рт.ст.

$n_D^{20} = 1,4391$ ;  $MR_{D\text{ выч.}} = 38,40$ ;

$d_4^{20} = 1,4169$  г/см<sup>3</sup>;  $MR_{D\text{ найд.}} = 37,70$ .

Найдено, %: F 9,56; 9,31; N 13,20; 13,41.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F. Вычислено, %: F 9,15; N 13,45.

ИК-спектр ( $\gamma$ , см<sup>-1</sup>): 810, 1310, 1605, 1645, 1770.

#### Метакриловый эфир 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1

По вышеприведенной методике был синтезирован метакриловый эфир 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1.

Выход – 90% от теории.

Ткип = 92°C / 4 мм.рт.ст.

$n_D^{20} = 1,4340$ ;  $MR_{D\text{ выч.}} = 42,33$ ;

$d_4^{20} = 1,3554$  г/см<sup>3</sup>;  $MR_{D\text{ найд.}} = 42,80$ .

Найдено, %: F 9,38; 9,42; N 12,12; 12,17.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F. Вычислено, %: F 8,56; N 12,60.

ИК-спектр ( $\gamma$ , см<sup>-1</sup>): 810, 1315, 1603, 1650, 1765.

#### Кротоновый эфир 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1

Аналогично был получен кротоновый эфир 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1.

Выход – 95% от теории.

Ткип = 105-107°C / 4 мм.рт.ст.

$n_D^{20} = 1,4480$ ;  $MR_{D\text{ выч.}} = 42,33$ ;

$d_4^{20} = 1,4195$  г/см<sup>3</sup>;  $MR_{D\text{ найд.}} = 42,00$ .

Найдено, %: F 9,03; 9,22; N 11,81; 11,70.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F. Вычислено, %: F 8,56; N 12,60.

ИК-спектр ( $\gamma$ , см<sup>-1</sup>): 815, 1320, 1610, 1655, 1780.

#### Акриловый эфир 4-фтор-4,4-динитробутанола-1

По вышеописанной методике был синтезирован акриловый эфир 4-фтор-4,4-динитробутанола-1.

Выход – 35% от теории.

Ткип = 87°C / 1 мм.рт.ст.

$n_D^{20} = 1,4500$ ;  $MR_{D\text{ выч.}} = 46,97$ ;

$d_4^{20} = 1,3270$  г/см<sup>3</sup>;  $MR_{D\text{ найд.}} = 47,50$ .

ИК-спектр ( $\gamma$ , см<sup>-1</sup>): 810, 1310, 1600, 1650, 1730.

#### Присоединение 1,1,1-тринитрометана к акрилату 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1

В 3-х горлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, помещали 7,2 г (0,03М) акрилата 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1 в 50 мл метилового спирта и к полученному раствору добавляли эквивалентное количество 1,1,1-тринитрометана – 5,22 г (0,03М). Давали выдержку при температуре 60°C в течение 6 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и

выливали в колотый лед. Выпавшее масло промывали холодной водой (3х30 см<sup>3</sup>). При растирании стеклянной палочкой масло закристаллизовывалось в белые кристаллы, очистку проводили высаживанием из спиртового раствора водой.

Выход тринитробутирата 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1 – 6,1 г (56,6% от теории).

Тпл = 54°C.

Найдено, %: F 6,15; 6,31; N 22,14; 22,65.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub>F. Вычислено, %: F 6,10; N 22,50.

ИК-спектр ( $\gamma$ , см<sup>-1</sup>): 810, 815, 1305, 1605, 1770.

#### Присоединение 1,1,1-тринитрометана к метакрилату 2-фтор-2,2-динитроэтанола-1

По вышеприведенной методике был получен продукт присоединения 1,1,1-тринитрометана к непредельному эфиру.

Выход - 40% от теории.

Тпл = 42-43°C.

ИК-спектр ( $\gamma$ , см<sup>-1</sup>): 810, 815, 1305, 1605, 1771.

#### Литература

1. Кролевец А.А. Химия алифатических фторсодержащих спиртов / А.А. Кролевец // Итоги науки и техники. – Т.6. - Изд. ВИНТИ. – Москва, 1985. – 147 с.
2. Ловлейс А.М. Алифатические фторсодержащие соединения / А.М. Ловлейс, Д.А. Роуг, У. Постельнек. - Москва: Изд. ИЛ, 1961. – 345 с.
3. Новиков С.С. Химия алифатических и алициклических нитросоединений / С.С. Новиков, Г.А. Швехгеймер, В.В. Севостьянова, В.А. Шляпочников. - Москва: Химия, 1974. – 415 с.
4. Kamlet M. / M. Kamlet, H. Adolph // J. Org. Chem., 1968. – V.33. - № 8. – P.3073-3080.
5. Охлобыстина Л.В. Фторирование солей полинитроуглеводородов перхлоридфторидом / Л.В. Охлобыстина, В.М. Хуторецкий, А.А. Файнзильберг // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1971. - № 7. – С.1487-1493.
6. Охлобыстина Л.В. Фторирование полинитроалканов перхлоридфторидом / Л.В. Охлобыстина, В.М. Хуторецкий // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1969. - № 5. – С.1188-1189.
7. Хуторецкий В.М. Фторирование  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -замещенных гемдинитросоединений перхлоридфторидом / В.М. Хуторецкий, Л.В. Охлобыстина, А.А. Файнзильберг // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1970. - № 52. – С.387-392.
8. Еременко Л.Т. Синтез фтординитромасляных кислот и некоторых их производных / Л.Т. Еременко, Ф.Я. Нацибуллин // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1969. - № 6. – С.1331-1336.
9. Хейльброн И. / Словарь органических соединений. Том I-III // под ред. И. Хейльброн, Г.М. Бэнбери. – М.: Изд. ИЛ, 1949. – 1072 с.

© В. Г. Никитин – д.х.н., проф. каф. химии и технологии органических соединений азота КНИТУ; Р. З. Гильманов – д.х.н., проф., зав. каф. химии и технологии органических соединений азота КНИТУ; Ф. Г. Хайрутдинов – к.х.н., доц. той же кафедры; Н. А. Покалюхин - к.т.н., доц. той же кафедры; Н. С. Хайруллина – к.т.н., доц. каф. технологии твердых химических веществ КНИТУ; А. Р. Хайруллин - асп. той же кафедры.