

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 фтординитро-метильные 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]:  $M = K, Na, NH_4, C_2H_5NH_3$ ;  $R = C_6H_5, C_6H_5CH_2, H$  и др. Щелочные соли производных динитрометана гладко фторируются перхлорилфторидом. Фтор-производные 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-динитробутанола-1 составляет 68%. Нами разработан и альтернативный метод синтеза: Выход 4-фтор-4,4-динитробутанола-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 хлорангидрида удалялся в вакууме, а полученные масла перегонялись. Анализируя результаты реакции ацилирования фтординитроалканолов, можно добавить, что данная реакция идет по механизму: где  $R' = FC(NO_2)_2CH_2-$ ,  $FC(NO_2)_2CH_2CH_2CH_2-$ . 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-динитро-бутанола-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 циклического соединения за счет образования внутримолекулярной водородной связи Н...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, % Ткип, °С или Тпл пД20 d420, г/см<sup>3</sup> MRD Выч. Найд.

1	82	75/4 мм	1,4390	1,4169	37,70	38,28	2	90	92/4 мм	1,4340	1,3554	42,33	42,80	3	95	106/4 мм	1,4480	1,4195	42,33	42,00	4	35	87/1 мм	1,4500	1,3270	46,97	47,50	5	34	54	---	6	39	42	---
---	----	---------	--------	--------	-------	-------	---	----	---------	--------	--------	-------	-------	---	----	----------	--------	--------	-------	-------	---	----	---------	--------	--------	-------	-------	---	----	----	-----	---	----	----	-----

- Экспериментальная часть ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали на инфраскрасном 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°С 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°С / 4 мм.рт.ст. пД20 = 1,4391; MRД выч. = 38,40; d420=1,4169 г/см<sup>3</sup>; MRД 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 (г, 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°С / 4 мм.рт.ст. пД20 = 1,4340; MRД выч. = 42,33; d420=1,3554 г/см<sup>3</sup>; MRД 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 (г, 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°С / 4 мм.рт.ст. пД20 = 1,4480; MRД выч. = 42,33; d420=1,4195 г/см<sup>3</sup>; MRД

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 (g, см-1): 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<sub>D</sub>20 = 1,4500; MRД выч. = 46,97; d<sub>4</sub>20=1,3270 г/см<sup>3</sup>; MRД найд. = 47,50. ИК-спектр (g, см-1): 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 (0,03M) 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 (0,03M). 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 (3x30 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 (g, см-1): 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 (g, см-1): 810, 815, 1305, 1605, 1771