

# СИНТЕЗ ПЕРОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2020 г. В. В. Чапуркин\*, А. И. Рахимов, М. А. Ваниев, С. В. Чапуркин, С. В. Борисов

Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина 28, Волгоград, 400005 Россия  
\*e-mail: chapurkin@vstu.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2020 г.

После доработки 28 февраля 2020 г.

Принято к печати 6 марта 2020 г.

Взаимодействие полифторированных ди- и тетракарбонильных соединений с гидропероксидом *трет*-бутила протекает по одной или нескольким карбонильным группам в зависимости от строения кетона. Полученные пероксиды представляют интерес как инициаторы радикальных реакций.

**Ключевые слова:** полифторированные пероксиды, поликарбонильные соединения, фторированные пероксидные инициаторы

**DOI:** 10.31857/S0044460X20070021

Ранее мы сообщали, что при взаимодействии фторсодержащих β-дикетонатов и β-кетозэфиров с гидропероксидом *трет*-бутила (ТВНР) образуются гидроксипероксиды [1, 2]. Гидроксипероксиды являются инициаторами процессов хлорирования и сульфохлорирования углеводов, полимеризации виниловых мономеров и структурирования каучуков [3–5]. Известные инициаторы имеют ряд недостатков, которые не позволяют использовать их для создания полимерных материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях [6, 7].

Взаимодействие фторсодержащих поликарбонильных соединений с ТВНР изучено слабо, хотя получение новых пероксидов, содержащих фторированные фрагменты, представляет интерес, так как дает возможность получить новые структурирующие агенты для эластомерных композиций, которые могут обеспечить необходимый комплекс свойств [8, 9].

В данной работе изучено взаимодействие фторсодержащих симметричных ароматических и циклических дикетонатов с ТВНР и получены соответствующие 1-гидроксипероксиды. Так, при взаимодействии 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-1,6-дифенилгекса-1,6-диона **1** с гидропероксидом *трет*-бутила в соотношении 1:1.15 в хлороформе при 0°C образуется 6-гидрокси-1-оксо-6-*трет*-бутилперокси-1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексан **2** с выходом 63% (схема 1). Увеличение концентрации ТВНР, повышение температуры или увеличение времени реакции не влияет на выход конечного продукта. Реакцию по второй карбонильной группе провести не удалось.

Полученный пероксид представляет собой твердое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в ацетоне, эфире, хлороформе, но плохо растворимое в углеводородах и воде.

Схема 1.

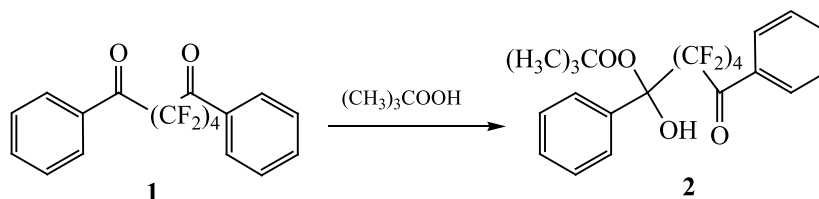


Схема 2.

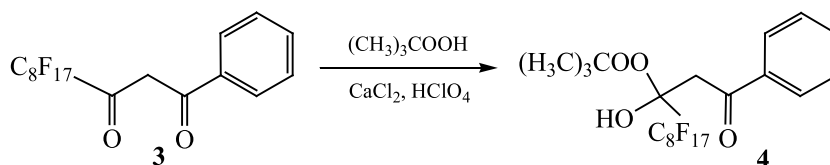
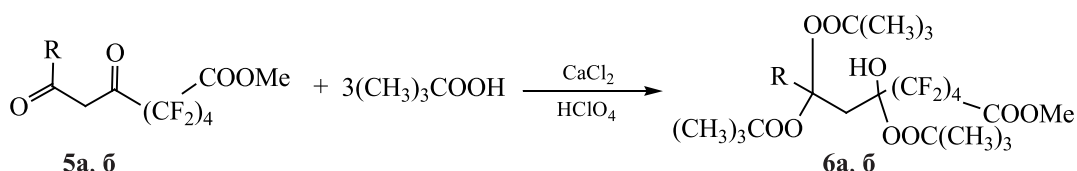
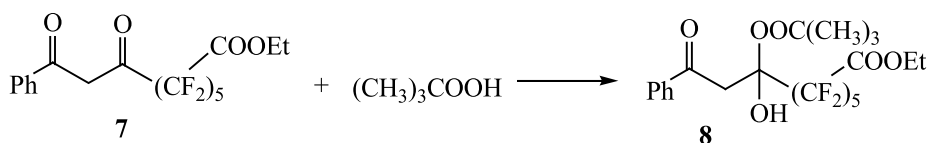


Схема 3.



R = Ph (**a**), Et (**б**).

Схема 4.



При замене линейной перфторалкильной цепи в молекуле дикетона на фторированное циклогексановое кольцо реакция с ТВНР не идет даже в присутствии кислотного катализатора ( $\text{HClO}_4$ ). Вероятно, это связано со стерическими затруднениями для атаки объемным нуклеофилом – *трет*-бутилпероксидной группой.

В случае фторированных несимметричных  $\beta$ -дикетонных наличие в молекуле двух неэквивалентных карбонильных групп приводит к неоднозначному протеканию реакции. Так, в реакции с дикетоном **3** получен продукт присоединения по перфторацильной группе **4** с выходом 78% (схема 2). Реакцию проводили при  $40^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

Полученное соединение **4** представляет собой твердое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в полярных органических растворителях, плохо растворимое в воде.

В реакции дикетоэфиров на основе перфторадипиновой кислоты с ТВНР получены соединения, содержащие три *трет*-бутилпероксигруппы в результате присоединения по обеим карбонильным группам (схема 3). Реакцию проводили при  $40^\circ\text{C}$  в течение 5 ч в хлороформе. Выходы продуктов реакции **6a, б** составляют 94 и 75% соответственно. Оба соединения представляют собой вязкие мас-

лянистые жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях, таких как эфир, ацетон, хлороформ.

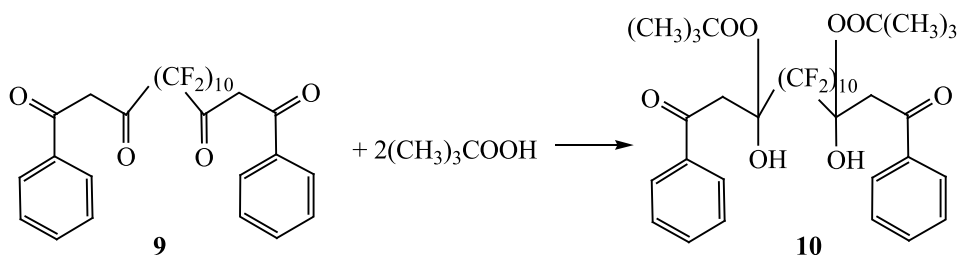
При удлинении фторалкильной цепи на одну  $\text{CF}_2$ -группу реакционная способность соединения существенно меняется. Так, дикетоэфир **7** образует с ТВНР только монопероксид **8** (схема 4). Реакцию проводили при  $-10$ – $40^\circ\text{C}$  в течение 5 ч в присутствии хлорной кислоты. Выход конечного продукта составил 65%.

Взаимодействие симметричного тетракетона **9** с ТВНР при  $0$ – $5^\circ\text{C}$  в хлороформе приводит к образованию симметричного дипероксида **10** с выходом 63% (схема 5).

Строение всех полученных соединений подтверждено методами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Таким образом, изучена реакция полифторсодержащих ди- и тетракарбонильных соединений с гидропероксидом *трет*-бутила, при этом получены моно-, ди- и трипероксиды. Определяющее влияние на реакционную способность карбонильных соединений к образованию пероксидов оказывают фторалкильные группы. Полученные пероксиды представляют интерес как новые структурирующие агенты для эластомерных композиций.

Схема 5.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord IR-75 в тонкой пленке для чистых маслообразных веществ, в вазелиновом масле – для кристаллических. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометрах Varian Mercury-300 ВВ (300.73 МГц) и Bruker DRX-500 (500.13 МГц) в растворе  $\text{DMCO-}d_6$ , внутренний стандарт – ТМС. Чистота полученных соединений подтверждена данными ТСХ (Silufol UV-254 в системах эфир:пентан = 1:5, эфир:пентан:хлороформ = 1:4:1) и элементного анализа.

Исходные соединения получали по методикам [10–12].

**6-Гидрокси-1-оксо-6-трет-бутилперокси-1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексан (2).** К раствору 4.1 г (0.01 моль) 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-1,6-дифенилгекса-1,6-диона **1** в 5 мл хлороформа при  $0^\circ\text{C}$  и перемешивании добавляли 2.25 г (0.025 моль) ТВНР. Реакционную смесь доводили до комнатной температуры и выдерживали 1 ч. Растворитель и непрореагировавший ТВНР отгоняли в вакууме. Выход 3.15 г (63%), т. пл.  $49\text{--}50^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 840 (O–O), 1029 (COO), 1724 (C=O), 3322 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.17 с [9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 4.74 с (1H, OH), 7.17–7.90 м (5H, Ph). Найдено, %: C 32.80; H 3.64;  $\text{O}_{\text{акт}}$  3.19.  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{F}_8\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 33.47; H 3.57;  $\text{O}_{\text{акт}}$  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 (4)** получали аналогично. Реакцию проводили при  $40^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Выход 78%, т. пл.  $38\text{--}39^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 836 (O–O), 1112 (COO), 1720 (C=O), 3364 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.18 с [9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 3.45 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 28.0$  Гц), 7.23 с (1H, OH), 7.18–7.51 м (5H, Ph). Найдено, %: C 14.45; H 3.00;  $\text{O}_{\text{акт}}$  2.45.  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{F}_{17}\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 14.76; H 2.59;  $\text{O}_{\text{акт}}$  2.44.

**8-Гидрокси-6,6,8-три-трет-бутилперокси-8-фенил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторметилоктаноат (6а).** К смеси 0.5 г (1 ммоль) метил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-6,8-диоксо-8-фенилоктаноата в 3 мл хлороформа при  $0^\circ\text{C}$  добавляли 0.5 г  $\text{CaCl}_2$ , затем прибавляли по каплям 0.1 мл 30%-ной хлорной кислоты и 0.36 г (4 ммоль) ТВНР. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при  $0^\circ\text{C}$ , затем 3 ч при  $40^\circ\text{C}$ . После окончания реакции смесь выливали в воду и экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывали 1%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$  до нейтральной среды и сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель и остаток ТВНР отгоняли в вакууме. Выход 0.62 г (94%),  $n_D^{20}$  1.4494,  $d_4^{20}$  1.2242. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 840 (O–O), 1144 (COO), 1784 (C=O), 3322 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.20 с [27H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 2.74 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 28.0$  Гц), 3.92 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.62 с (1H, OH), 7.15–8.05 м (5H, Ph). Найдено, %: C 49.26; H 5.83;  $\text{O}_{\text{акт}}$  7.32.  $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{F}_8\text{O}_9$ . Вычислено, %: C 49.24; H 5.78;  $\text{O}_{\text{акт}}$  7.31.

**8-Гидрокси-6,6,8-три-трет-бутилперокси-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторметилдеcanoат (6б)** получали аналогично. Выход 75%,  $n_D^{20}$  1.3926,  $d_4^{20}$  1.3099. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 864 (O–O), 944 (COO), 1796 (C=O), 3408–3444 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.15 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J = 7.0$  Гц), 1.18 с [27H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 2.33 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.52 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.88 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.16 с (1H, OH), 7.46–8.05 м (5H, Ph). Найдено, %: C 44.95; H 5.83;  $\text{O}_{\text{акт}}$  7.49.  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{F}_8\text{O}_9$ . Вычислено, %: C 45.25; H 6.23;  $\text{O}_{\text{акт}}$  7.86.

**7-Гидрокси-9-оксо-7-трет-бутилперокси-9-фенил-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-декафторэтилноноат (8)** получали аналогично. Выход 65%,  $n_D^{20}$  1.4313,  $d_4^{20}$  1.2697. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 840 (O–O), 1048 (COO), 1804 (C=O), 3416–3440 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.19 с [9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.26 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Гц), 3.59 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 28.0$  Гц),

4.23 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Гц), 7.13 с (1H, OH), 7.46–7.91 м (5H, Ph). Найдено, %: С 45.61; Н 3.95;  $\text{O}_{\text{акт}}$  2.89.  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{F}_{10}\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 45.80; Н 3.93;  $\text{O}_{\text{акт}}$  2.86.

**3,14-Дигидрокси-3,14-ди-трет-бутил-перокси-1,16-дифенил-3-(декаперфторметил)-гексадекан-1,16-дион (10).** К раствору 5.9 г (0.01 моль) 1,16-дифенил-3-(декаперфторметил)-гексадекан-1,3,11,16-тетрона **9** в 5 мл хлороформа при 0°C добавляли 2.25 г (0.025 моль) ТВНР. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем температуру постепенно доводили до комнатной. Растворитель и не прореагировавший ТВНР отгоняли в вакууме. Выход 4.27 г (63%), т. пл. 64–65°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 850 (O–O), 1030 (COO), 1806 (C=O), 3402–3445 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.21 с [18H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 3.81 к (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 28.0$  Гц), 9.11 с (2H, OH)]. 7.49–7.93 м (10H, Ph). Найдено, %: С 44.58; Н 3.23;  $\text{O}_{\text{акт}}$  5.43.  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{F}_{20}\text{O}_8$ . Вычислено, %: С 44.35; Н 3.49;  $\text{O}_{\text{акт}}$  5.44.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Министерства образования и науки РФ (№ 4.3230.2017/4.6) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chapurkin V.V., Medvedev V.P., Chapurkin S.V. // Fluorine Notes. 2016. № 5 (108). С. 1.
2. Чапуркин В.В., Рахимов А.И., Чапуркин С.В. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 254; Chapurkin V.V., Rakhimov A.I., Chapurkin S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 2. P. 242. doi 10.1134/S1070363209020121
3. Chapurkin V.V., Medvedev V.P., Chapurkin S.V. // Int. Polym. Sci. Technol. 2016. Vol. 43. N 2. P. T37. doi 10.1177/0307174X1604300209
4. Чапуркин В.В., Кокорина С.В. Пат. РФ 2232780 (2004) // Б. И. 2004. № 28.
5. Чапуркин В.В., Тескер С.Е., Тескер Е.И., Кокорина С.В. // Высокомолекул. соед. (Б). 2003. Т. 45. № 2. С. 253; Chapurkin V.V., Tesker S.E., Tesker E.I., Kokorina S.V. // Polymer Sci. (B). 2003. Vol. 45. N 1–2. P. 37.
6. Худельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. 384 с.
7. Полоник В.Д., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. // Каучук и резина. 2014. № 2. С. 16.
8. Пестов А.В., Пузырев И.С., Мехяев А.В., Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Смирнов С.В., Вычужин Д.И., Матафонов П.П. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 4. С. 482; Pestov A.V., Puzryev I.S., Mekhaev A.V., Gorbunova T.I., Saloutin V.I., Smirnov S.V., Vichuzhanin D.I., Matafonov P.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 88. N 8. P. 474. doi 10.1134/S10704272140400132
9. Чапуркин В.В., Медведев В.П., Чапуркин С.В. // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 8. С. 1161; Chapurkin V.V., Medvedev V.P., Chapurkin S.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 88. N 8. P. 1282. doi 10.1134/S1070427215080091
10. Чапуркин В.В., Литинский А.О., Леонтьева О.С., Чапуркин С.В. // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 7. С. 1199; Chapurkin V.V., Litinsky A.O., Leont'eva O.S., Chapurkin S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 7. P. 1136. doi 10.1007/S11176-005-0380-1
11. Чапуркин В.В., Литинский А.О., Бакланов А.В., Леонтьева О.С. // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 2. С. 318; Chapurkin V.V., Litinsky A.O., Baklanov A.V., Leont'eva O.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 2. P. 290. doi 10.1007/S11176-005-0215-0-293
12. Чапуркин В.В., Рахимов А.И., Чапуркин С.В. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 3. С. 520; Chapurkin V.V., Rakhimov A.I., Chapurkin S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 3. P. 615. doi 10.1134/S1070363211030339

# Synthesis of Peroxides Based on Polyfluorine-Containing Polycarbonyl Compounds

V. V. Chapurkin\*, A. I. Rakhimov, M. A. Vaniev, S. V. Chapurkin, and S. V. Borisov

*Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia*

*\*e-mail: chapurkin@vstu.ru*

Received February 28, 2020; revised February 28, 2020; accepted March 6, 2020

The reactions of polyfluorinated di- and tetracarbonyl compounds with *tert*-butyl hydroperoxide proceeds at one or more carbonyl groups, depending on the ketone structure. The resulting peroxides are of interest as initiators of radical reactions.

**Keywords:** polyfluorinated peroxides, polycarbonyl compounds, fluorinated peroxide initiators