

УДК 547.3 + 547.493

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ 2,2,3,3-ТЕТРАФТОРПРОПАНОЛОМ

© 2019 г. А. М. Семенова^а, М. Г. Первова^а, М. А. Ежикова^а, М. И. Кодесс^{а, б},
А. Я. Запечалов^а, А. В. Пестов^{а, б, *}

^а ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»,
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20

*e-mail: pestov@ios.uran.ru

^б ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

Поступила в редакцию 27 марта 2019 г.

После доработки 18 апреля 2019 г.

Принята к публикации 24 апреля 2019 г.

Переэтерификация диалкилкарбонатов 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 в присутствии катализатора приводит к образованию смеси бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната и алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната. Установлено, что наилучшим катализатором для получения алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонатов является тетраметиламмоний гидроксид, обеспечивающий при 50% конверсии диметилкарбоната 81% селективность образования метил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната. Сравнимую активность показал алкоксид лития.

Ключевые слова: переэтерификация, диалкилкарбонаты, алкоксиды, тетрафторпропанол, диметилкарбонат, фосген.

DOI: 10.1134/S0514749219060053

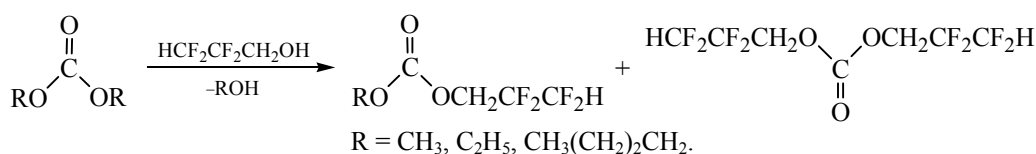
Фторсодержащие диалкилкарбонаты – ценные реагенты для получения различных фторсодержащих карбаматов [1], изоцианатов [2] и компонентов электролитов в химических источниках тока [3–5]. Известные методы получения фторсодержащих диалкилкарбонатов, основанные на использовании фосгена [6], гексахлорацетона [7], метилхлорформиата [8] и бис(трихлорометил)карбоната [9] сопряжены с высокой опасностью и токсичностью исходных компонентов. В работе [10] описано взаимодействие 2,2,3,3-тетрафторпропанола с CCl_4 в присутствии $AlCl_3$. Недостатками данного способа являются низкая конверсия и разделение продуктов реакции методом колонной хроматографии. Прямая переэтерификация диметилкарбоната 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 известна на единичном примере [11]. Диалкилкарбонаты – экологически более безопасные соединения, способные в качестве сырья заменить фосген, поскольку могут быть синтезированы прямым взаимодействием спиртов с углекислым или угарным газом [12].

Целью данной работы является поиск альтернативного экологически безопасного синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов без использования фосгена и его производных, который основывается на реакции переэтерификации коммерчески доступных диалкилкарбонатов.

Реакция переэтерификации известна в органической химии как процесс нуклеофильного присоединения – отщепления, катализируемый как кислотами, так и основаниями [13]. Карбонаты являются сложными эфирами угольной кислоты, поэтому протекание реакции переэтерификации с их участием определяется присутствием катализатора и зависит от его природы.

Первоначально, в качестве катализатора переэтерификации (схема 1) использовали кислоты Льюиса: серную кислоту, тетраэтоксититан и три-(втор)бутоксид алюминия – стандартные соединения, используемые для переэтерификации в ряду сложных эфиров [14].

Схема 1.



Как следует из полученных данных, взаимодействие диалкилкарбонатов с 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 протекает с образованием смеси алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната и бис-(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната (схема 1). Однако кислоты Льюиса: серная кислота, три-(втор)бутоксисилицид – не катализируют процесс, а тетраэтоксититан(IV) обеспечивает конверсию 7% диэтилкарбоната только в этил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат. Анализ экспериментальных данных показывает, что катализ кислотами Льюиса в случае карбонатов (эфиров угольной кислоты) неэффективен, по-видимому, из-за более сильного положительного мезомерного эффекта алкоксильных групп.

В присутствии оснований Льюиса осуществляется эффективная переэтерификация с образованием смеси метил-2,2,3,3-тетрафторпропил- и

бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната. При использовании основания, в отличие от кислот Льюиса, реакция переэтерификации диметилкарбоната протекает с существенно большей конверсией.

Полученные продукты разделяли посредством ректификационной перегонки. Конверсию диметилкарбоната и соотношение между продуктами реакции оценивали методами газожидкостной хроматографии и ¹H ЯМР-спектроскопии. Как следует из полученных данных (табл. 1), конверсия диметилкарбоната зависит от силы основания. Среди карбонатов щелочных металлов наиболее эффективное действие продемонстрировал карбонат цезия, обеспечивающий 77% селективность образования метил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната. В случае алкоксидов щелочных металлов, которые получали *in situ*, активность также возрастает с увеличением радиуса катиона, однако соль лития в

Таблица 1. Результаты переэтерификации диметилкарбоната 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 в присутствии оснований Льюиса.

Основание	Конверсия диметилкарбоната, %	Мольное соотношение	
		$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \end{array}$
Li ₂ CO ₃	1	2	1
Na ₂ CO ₃	20	1.6	1
K ₂ CO ₃	27	1.2	1
Cs ₂ CO ₃	47	3.5	1
LiOR	33	4.4	1
NaOR	25	2.1	1
KOR	38	1.9	1
CsOR	40	1	1.1
Me ₄ N ⁺ OH ⁻	48	4.4	1
Имидазол	0	–	–
DMAP ^a	0	–	–
DBU ^b	48	3.3	1

^a DMAP – 4-Диметиламинопиридин.

^b DBU – 1,8-диазобисцикло[5.4.0]ундец-7-ен.

Таблица 2. Результаты переэтерификации диалкилкарбонатов 2,2,3,3-тетрафторпропанолом в присутствии алкоксида натрия.

Диалкилкарбонат	Конверсия диалкилкарбоната, %	Мольное соотношение	
		$\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \end{matrix}$	$\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \end{matrix}$
$\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OMe} \\ \text{OMe} \end{matrix}$	25	2.1	1
$\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OEt} \\ \text{OEt} \end{matrix}$	18	9.3	1
$\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OBu} \\ \text{OBu} \end{matrix}$	6	1	0

этом ряду показывает большую активность по сравнению с карбонатом и 81% селективность образования метил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната. Наиболее эффективным основанием оказался тетраметиламмоний гидроксид, обеспечивающий при 50% конверсии диметилкарбоната 81% селективность получения несимметричного продукта переэтерификации. Высокую активность показал и 1,8-дiazобизцикло[5.4.0]ундец-7-ен при меньшей селективности, а имидазол и 4-диметиламинопиридин в данной системе не продемонстрировали активности. Сравнение результатов переэтерификации диалкилкарбонатов в присутствии алкоксида натрия показало, что лучшей реакционной способностью обладает диметилкарбонат (табл. 2).

Таким образом, показано, что переэтерификация диалкилкарбонатов 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 приводит к получению смеси алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната. Выявлены основания, обеспечивающие наибольшую конверсию и высокую селективность образования несимметричного продукта переэтерификации. Данный процесс в дальнейшем может быть использован при разработке альтернативного экологически более безопасного промышленного способа получения 2,2,3,3-тетрафторпропилсодержащих карбонатов – востребованных в практике фторсодержащих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2,3,3-Тetraфторпропанол-1 (98%) производства АО «ГалоПолимер Пермь» и остальные

реагенты качества AlfaAesar использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 [^1H (400 МГц) относительно Me_4Si ; ^{19}F (376 МГц) относительно C_6F_6]. ИК спектры получены на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum One в интервале 400–4000 cm^{-1} методом НПВО. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN PE 2400. Хроматографический анализ проводили с использованием газового хроматографа Shimadzu GC2010 с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм). Газ-носитель азот, деление потока 1:30. Начальная температура колонки составила 40°C (изотерма 3 мин) с последующим повышением температуры 10°C/мин до конечной температуры 280°C (изотерма 15 мин). Температура испарителя 250°C, детектора – 300°C.

Общая методика проведения переэтерификации. К смеси 8.9 мл (0.1 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 и 0.085 моль диалкилкарбоната добавляли катализатор в количестве 1.5 ммоль и нагревали до кипения. Затем смесь подвергли перегонке, собирая фракцию при температуре выше 110°C. Смесь анализировали методами газожидкостной хроматографии и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Для формирования *in situ* алкоксида лития в реакционную массу добавляли расчетное количество раствора бутиллития в гексане, для получения алкоксида натрия использовали

металлический натрий, для алкоксида калия – третбутилат калия, для алкоксида цезия – хлорид цезия и металлический натрий.

Этил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат. К смеси 35.4 г (0.3 моль) диэтилкарбоната и 39.6 г (0.3 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 добавляли 0.35 г (0.015 моль) тонкоизмельченного металлического натрия и нагревали до кипения. Собирали фракцию при температуре выше 140°C, состоящую из смеси этил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната, из которой перегонкой с дефлегматором выделяли этил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат. Выход 7.96 г (13%), бесцветная жидкость, т.кип. 155–156°C, n_D^{20} 1.340. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2990 (C–H), 1762 (C=O), 1271 (C–F), 1108 (C–O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.24 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 4.19 к (2H, OCH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 4.65 т (2H, OCH₂CF₂, *J* 14.2 Гц), 6.61 т.т (1H, CF₂H, *J* 51.8, 5.2 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 23.89 д.т (2F, CF₂H, *J* 51.8, 5.2 Гц), 37.5 м (2F, OCH₂CF₂). Найдено, %: C 35.10; H 3.95; F 37.03. C₆H₈F₄O₃. Вычислено, %: C 35.31; H 3.95; F 37.23.

Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат. К смеси 13.5 г (0.15 моль) диметилкарбоната и 39.6 г (0.3 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 добавляли 0.35 г (0.015 моль) тонкоизмельченного металлического натрия и, после его полного растворения, 2.53 г (0.015 моль) хлорида цезия и нагревали до кипения. Собирали фракцию при температуре выше 160°C, состоящую из смеси метил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната, и далее, перегонкой с дефлегматором выделяли последний. Выход 7.83 г (18%), бесцветная жидкость, т.кип. 181–182°C, n_D^{20} 1.335. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2983 (C–H), 1778 (C=O), 1279 (C–F), 1108 (C–O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 4.76 т (2H, OCH₂CF₂, *J* 14.2 Гц), 6.63 т.т (1H, CF₂H, *J* 51.8, 5.2 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 23.95 д.т (2F, CF₂H, *J* 51.8, 5.2 Гц), 37.54 м (2F, OCH₂CF₂). Найдено, %: C 28.95; H 2.07; F 52.21. C₇H₆F₈O₃. Вычислено, %: C 28.98; H 2.08; F 52.39.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Студнев Ю.Н., Фроловский В.А., Кинаш О.Ф., Столяров В.П. *Хим.-фарм. ж.* **2006**, *40*, 17. [Studnev Yu.N., Frolovskii V.A., Kinash O.F., Stolyarov V.P. *Pharm. Chem. J.* **2006**, *40*, 76.] doi 10.1007/s11094-006-0062-2
2. Okazoe T., Nagasaki Y., Okamoto H. Пат. 86126 (2010). Япония. *С.А.* **2011**, *155*, 535845.
3. Azimi N., Weng W., Takoudis C., Zhang Z. *Electrochem. Commun.* **2013**, *37*, 96. doi 10.1016/j.elecom.2013.10.020
4. Nishikawa D., Nakajima T., Ohzawa Y., Koh M., Yamauchi A., Kagawa M., Aoyama H. *J. Power Sources.* **2013**, *243*, 573. doi 10.1016/j.jpowsour.2013.06.034
5. Matsuda Y., Nakajima T., Ohzawa Y., Koh M., Yamauchi A., Kagawa M., Aoyama H. *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 1174. doi 10.1016/j.jfluchem.2011.07.019
6. Babad H., Zeiler A. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 75. doi 10.1021/cr60281a005
7. Okamoto H., Tajima K., Okazoe T. Пат. 312655 (2007). Япония. *С.А.* **2009**, *151*, 33110.
8. Hong M.-C., Choi Y.-S., Kwon D.-E., Kwak J.-Y. Пат. 159015 (2016). Корея. *С.А.* **2018**, *168*, 523052.
9. Gao M.-T., Nakazawa A., Sakata H., Tanaka M., Yamauchi A. Пат. 26911 (2007). Япония. *С.А.* **2008**, *149*, 271609.
10. Петрова Т. Д., Рябичев А. Г., Савченко Т. И., Колесникова И. В., Платонов В. Е. *ЖОрХ.* **1988**, *24*, 1513.
11. Okamoto H. Пат. 178836 (2004). Япония. *С.А.* **2005**, *144*, 87956.
12. Арико Ф., Тундо П. *Усп. хим.* **2010**, *79*, 532. [Arico F., Tundo P., *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 479.] doi 10.1070/RC2010v079n06ABEH004113
13. Кузнецов В.А., Первова М.Г., Пестов А.В. *ЖОрХ.* **2014**, *50*, 668. [Kuznetsov V.A., Pervova M.G., Pestov A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 654.] doi 10.1134/S1070428014050066
14. Otera J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449. doi 10.1021/cr00020a004

Transesterification of Dialkylcarbonates by Tetrafluoropropanol

A. M. Semenova^a, M. G. Pervova^a, M. A. Ezhikova^a, M. I. Kodess^{a, b},
A. Ya. Zapevalov^a, and A. V. Pestov^{a, b, *}

^a Postovsky Institute of Organic Synthesis, UB, RAS, 620990, Russia, Yekaterinburg, ul. S. Kovalevskoi/Academicheskaya 22/20
*e-mail: pestov@ios.uran.ru

^b The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
620002, Russia, Yekaterinburg, ul. Mira 19

Received March 27, 2019; revised April 18, 2019; accepted April 24, 2019

Transesterification of dialkyl carbonates with 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol carried out in the presence of a catalyst results in the formation of a mixture of bis(2,2,3,3-tetrafluoropropyl)carbonate and alkyl-2,2,3,3-tetrafluoropropylcarbonate. To produce alkyl-2,2,3,3-tetrafluoropropylcarbonates, tetramethylammonium hydroxide is found to be the best catalyst which affords 81% selectivity in the formation of methyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl carbonate with the dimethyl carbonate conversion at 50%. Lithium alkoxide exhibits the comparable activity.

Keywords: transesterification, dialkyl carbonate, alkoxides, tetrafluoropropanol, dimethyl carbonate, phosgene