

## НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ КАРБОНАТОВ

© 2020 г. А. М. Семенова<sup>а</sup>, М. А. Ежикова<sup>а</sup>, М. И. Кодесс<sup>а, б</sup>,  
А. Я. Запевалов<sup>а</sup>, А. В. Пестов<sup>а, б, \*</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (ИОС УрО РАН)»,  
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской 22/20

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

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

Поступила в редакцию 16 декабря 2019 г.

После доработки 18 февраля 2020 г.

Принята к публикации 19 февраля 2020 г.

Последовательные реакции переэтерификации коммерческих алкоксидов титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 с последующей переэтерификацией полученных *in situ* смешанных алкоксидов титана(IV) дифенилкарбонатом приводят к получению алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонатов и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната с выходами до 60%. Степень переэтерификации уменьшается в ряду тетраизопророкси- > тетраэтокси- > тетрабутоксититан(IV) и не превышает 68%. Выявлена возможность изменения селективности образования алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонатов и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната в зависимости от состава полученного *in situ* смешанного алкоксида титана(IV).

**Ключевые слова:** переэтерификация, алкоксиды титана, тетрафторпропанол, диалкилкарбонаты.

**DOI:** 10.31857/S0514749220040126

Органические карбонаты являются одними из самых перспективных «зеленых кандидатов» на замену обычных вредных растворителей и присадок к топливу, а также для разработки инновационных полупродуктов в фармацевтике, смазочных материалов и полимеров [1]. Фторированные диалкилкарбонаты являются мало изученными соединениями, но представляют интерес, поскольку введение фтора в молекулы органических соединений оказывает очень сильное влияние на их физико-химические свойства [2]. Наличие атомов фтора в карбонатах обуславливает возможность их использования в качестве растворителей в химических источниках тока, так как они обладают более высокой диэлектрической проницаемостью и низкой вязкостью это способствует улучшению растворимости солей щелочных металлов при создании электролита, по сравнению с углеводородными аналогами, а также имеют широкий темпе-

ратурный диапазон практического использования [3–6]. Полифторированные карбонаты также являются ценными высоко реакционно способными интермедиатами для получения производных, например, карбаматов [7, 8].

Традиционным методом синтеза диалкилкарбонатов, в том числе фторсодержащих, является взаимодействие спиртов с фосгеном [9]. В качестве альтернативных методов получения полифторированных карбонатов в литературе предложено взаимодействие 2,2,3,3-тетрафторпропанола с  $CCl_4$  в присутствии  $AlCl_3$  [10] или пиролиз ортоэфиров [11]. В обоих случаях используются токсичные, взрывоопасные и агрессивные реагенты, оказывающие пагубное влияние на окружающую среду. На фоне данных методов возможность получения полифторированных карбонатов путем переэтерификации диметилкарбоната [12], современного «зеленого реагента» [13], 2,2,3,3-тетрафторпропа-

нолом-1, является более экспериментально эффективной, поскольку позволяет проводить реакцию без создания особенных условий. При этом 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 [12]. Низкую активность показал тетраэтоксититан(IV), несмотря на известную способность алкоксидов титана(IV) катализировать реакции переэтерификации [14, 15].

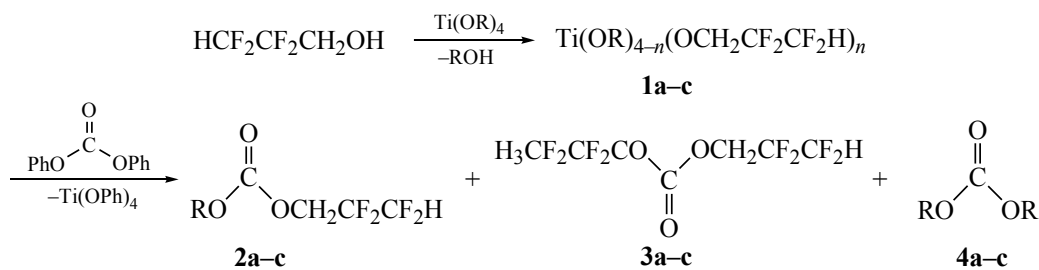
С учетом успешного использования реagentных количеств алкоксидов титана(IV) для получения диалкилкарбонатов [16] в настоящей работе предложен новый бесфосгенный метод синтеза полифторированных диалкилкарбонатов, использующий последовательные реакции переэтерификации с участием алкоксидов титана(IV).

В качестве альтернативного бесфосгенного метода получения диалкилкарбонатов ранее использовали коммерческие алкоксиды титана(IV), которые при взаимодействии с пропиленкарбонатом претерпевают перекрестную переэтерификацию [16]. Тетракис(2,2,3,3-тетрафторпропанолат) титана(IV) в литературе не известен, поэтому первоначально была предпринята попытка его получения путем переэтерификации коммерческих алкоксидов титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 (схема, соединения **1a–c**). Как следует из полученных данных (см. таблицу), достичь полной переэтерификации даже спиртов с меньшей температурой кипения, чем у 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1, не удастся. По данным анализа состава отгоняемых фракций, вместе с алифатическим спиртом из реакционной массы отгоняется и 2,2,3,3-тетраф-

торпропанол-1, уменьшая, тем самым, степень переэтерификации. В случае тетрабутоксититана(IV) повышение степени переэтерификации путем увеличения мольного избытка 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 не целесообразно.

Далее без выделения полученный смешанный алкоксид титана(IV) **1a–c** *in situ* обрабатывали дифенилкарбонатом (схема 1). Ранее [16] для этой цели эффективно показал себя пропиленкарбонат, но при взаимодействии с алкоксидами **1a–c** образование диалкилкарбонатов не наблюдалось. По-видимому, хелатирующий характер 1,2-пропандиола как более слабой кислоты Бренстеда не компенсирует повышенные кислотные свойства 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1. Как следует из полученных данных, фенол в составе дифенилкарбоната как более сильная кислота Бренстеда по сравнению с 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 способен переэтерифицировать все спирты в составе смешанного алкоксида **1a–c**. В результате реакции с общим выходом 80–90% получаются смеси из трех продуктов: алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната **2a–c**, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **3a–c** и диалкилкарбоната **4a–c**. Соотношение между карбонатами (см. таблицу) зависит не только от состава смешанного алкоксида **1a–c**, но и от строения алифатического спирта. С увеличением степени переэтерификации общее количество фторсодержащих карбонатов **2a–c** и **3a–c** растет. При этом в случае этоксисодержащего алкоксида **1a** количество диэтилкарбоната **4a** заметно уменьшается, в то время как в случае изопропоксисодержащего алкоксида **1b** количество диизопропилкарбоната **4b** не изменяется. В случае бутоксисодержащего алкоксида **1c**, несмотря на селективное образование бутил-2,2,3,3-тетрафтор-

Схема 1.



R = Et (a), R = *i*-Pr (b), R = Bu (c).

Результаты последовательной переэтерификации алкоксидов титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 и дифенилкарбонатом.

| № | R            | Мольное соотношение<br>2,2,3,3-тетрафторпропанол-1:алкоксид титана(IV) | Степень<br>переэтерификации, % | Соотношение продуктов |    |    |
|---|--------------|--|--------------------------------|-----------------------|----|----|
|   |              |  |                                |                       |    |    |
| 1 | Et           | 2:1  | 30                             | 67                    | 12 | 21 |
| 2 | Et           | 4:1  | 47                             | 61                    | 25 | 14 |
| 3 | Et           | 10:1   | 60                             | 40                    | 56 | 4  |
| 4 | <i>i</i> -Pr | 2:1  | 43                             | 43                    | 39 | 18 |
| 5 | <i>i</i> -Pr | 4:1  | 52                             | 42                    | 42 | 16 |
| 6 | <i>i</i> -Pr | 10:1   | 68                             | 22                    | 58 | 20 |
| 7 | Bu           | 2:1  | 14                             | 40                    | 2  | 58 |
| 8 | Bu           | 4:1  | 22                             | 46                    | 0  | 54 |
| 9 | Bu           | 10:1   | 25                             | 49                    | 0  | 51 |

пропилкарбоната **2c**, отделить его от дибутилкарбоната **4c** фракционной перегонкой не удается.

Таким образом, получить тетракис(2,2,3,3-тетрафторпропанол) титана(IV) с использованием реакции переэтерификации алкоксида титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 не удается. Степень переэтерификации уменьшается в ряду тетраизопропокси- > тетраэтокси- > тетрабутоксититан(IV) и не превышает 68%. Полученные *in situ* смешанные алкоксиды титана(IV) **1a–c** демонстрируют высокую реакционную способность в реакции с дифенилкарбонатом, образуя смеси диалкилкарбонатов. Варьирование мольного соотношения 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1:алифатический спирт в составе алкоксида титана(IV) **1a–b** позволяет регулировать селективность образования алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната.

Таким образом, на основе последовательных реакций переэтерификации коммерческих алкоксидов титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 с последующей переэтерификацией полученных *in situ* смешанных алкоксидов титана(IV) дифенилкарбонатом разработаны методы получения этил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната. Образующиеся изопропил-2,2,3,3-тетрафторпро-

пилкарбонат и бутил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат из текущих реакционных смесей выделить не удается. Предложенный в настоящей работе подход использования последовательных реакций переэтерификации является новым альтернативным бесфосгенным методом получения диалкилкарбонатов, в том числе фторсодержащих.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2,3,3-Тetraфторпропанол-1 (98%) производства АО «ГалоПолимер Пермь» и остальные реагенты качества Alfa Aesar использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометрах Bruker AVANCE-500 и DRX-400. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  измерены от внутренних стандартов тетраметилсилана и гексафторбензола соответственно, сдвиги  $^{13}\text{C}$  – от сигнала растворителя  $\delta_{\text{C}}$  39.5 м.д. ИК спектры получены на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 с помощью приставки НПВО с алмазным кристаллом в интервале 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . 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 получения алкил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонатов.** Смесь 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 (0.38 моль) и тетраэтоксид- или тетраизопропоксидтитана(IV) (0.19 моль) нагревали до кипения, отгоняя выделяющийся спирт. Затем к образовавшемуся остатку добавляли дифенилкарбонат (0.32 моль), смесь нагревали до кипения, отгоняя образующиеся карбонаты. Из полученной смеси карбонаты выделяли методом ректификационной перегонки.

**Общая методика получения бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната.** Смесь 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 (0.95 моль) и тетраэтоксид- или тетраизопропоксидтитана (IV) (0.095 моль) нагревали до кипения, отгоняя выделяющийся спирт. Затем к образовавшемуся остатку добавляли дифенилкарбонат (0.162 моль), смесь нагревали до кипения, отгоняя образующиеся карбонаты. Из полученной смеси бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат выделяли методом ректификационной перегонки.

**Этил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат (2а).** Выход 58%, бесцветная жидкость, т.кип. 155–156°C,  $n_D^{20}$  1.340. ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2990 (C–H), 1762 (C=O), 1271 (C–F), 1108 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.24 т (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 7.1 Гц), 4.20 к (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.1 Гц), 4.65 т (2H, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 14.2 Гц), 6.61 т.т (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.8, 5.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 23.89 д.т (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.8, 5.2 Гц), 37.5 т.к (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 14.2, 5.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 13.79 (CH<sub>3</sub>), 62.38 т (OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 26.8 Гц), 64.78 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 109.23 т.т (CF<sub>2</sub>H, *J* 248.0, 33.3 Гц), 114.27 т.т (OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 249.4, 26.7 Гц), 153.62 (CO). Найдено, %: С 35.10; Н 3.95; F 37.03. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 35.31; Н 3.95; F 37.23.

**Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат 3а, б.** Выход 51%, бесцветная жидкость, т.кип. 181–182°C,  $n_D^{20}$  1.335. ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2983

(C–H), 1778 (C=O), 1279 (C–F), 1108 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 4.77 т (2H, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 14.2 Гц), 6.63 т.т (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.8, 5.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 23.95 д.т (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.8, 5.2 Гц), 37.55 т.к (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 14.2, 5.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 63.41 т (OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 26.7 Гц), 109.22 т.т (CF<sub>2</sub>H, *J* 248.1, 33.2 Гц), 114.14 т.т (OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 249.7, 26.9 Гц), 152.97 (CO). Найдено, %: С 28.95; Н 2.07; F 52.21. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 28.98; Н 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 (темы №№ АААА-А19-119012490006-1 и АААА-А19-119012290116-9).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tabanelli T., Monti E., Cavani F., Selva M. *Green Chem.* **2017**, *19*, 1519–1528. doi 10.1039/C6GC03466G
2. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никольшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салоутин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А. *Усп. хим.* **2019**, *88*, 425–569. [Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S.,

- Morozova S.M., Burgart Ya.V., Shchegolkov E.V., Saloutin V.I., Sokolov V.B., Aksinenko A.Yu., Nenajdenko V.G., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Muzalevskiy V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Tyutyunov A.A., Boiko V.E., Igumnov S.M., Dilman A.D., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Osipov S.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Prima D.O., Makarov A.G., Zibarev A.V., Trofimov B.A., Sobenina L.N., Belyaeva K.V., Sosnovskikh V.Ya., Obydenov D.L., Usachev S.A. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 425–569. doi 10.1070/RCR4871
3. Azimi N., Weng W., Takoudis C., Zhang Z. *Electrochem. Commun.* **2013**, *37*, 96–99. 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*, 573–580. doi 10.1016/j.jpowsour.2013.06.034
5. Matsuda Y., Nakajima T., Ohzawa Y., Koh M., Yamauchi A., Kagawa M., Aoyama H. *J. Fluor. Chem.* **2011**, *132*, 1174–1181. doi 10.1016/j.jfluchem.2011.07.019
6. Sasaki Yu., Takehara M., Watanabe S., Nanbu N., Ue M., *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 1205–1209. doi 10.1016/j.jfluchem.2004.05.008
7. Студнев Ю.Н., Фроловский В.А., Кинаш О.Ф., Столяров В.П. *Хим.-фарм. ж.* **2006**, *40*, 17–19. [Studnev Yu.N., Frolovskii V.A., Kinash O.F., Stolyarov V.P. *Pharm. Chem. J.* **2006**, *40*, 76–78.] doi 10.1007/s11094-006-0062-2F
8. Горбунова Т.И., Пестов А.В., Запечалов А.Я. ЖПХ. **2018**, *91*, 588–593. [Gorbunova T.I., Pestov A.V., Zapevalov A.Ya. *Russ. J. Appl. Chem.* **2018**, *91*, 657–662.]
9. Babad H., Zeiler A. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 75–91. doi 10.1021/cr60281a005
10. Петрова Т.Д., Рябичев А.Г., Савченко Т.И., Колесникова И.В., Платонов В.Е. *ЖОрХ.* **1988**, *24*, 1513–1517.
11. Gazatullina S.R., Sokolovskii A.V., Germash A.V., Zlotskii, S.S., Rakhmankulov D.L. *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 2565–2568.
12. Семенова А.М., Первова М.Г., Ежикова М.А., Кодесс М.И., Запечалов А.Я., Пестов А.В. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 866–870. [Semenova A.M., Pervova M.G., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Zapevalov A.Ya., Pestov A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 771–774.] doi 10.1134/S0514749219060053
13. Арико Ф., Тундо П. *Усп. хим.* **2010**, *79*, 532–542. [Arigo F., Tundo P. *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 479–489.] doi 10.1070/RC2010v079n06ABEH004113
14. Nawaratna G, Lacey R, Fernando S.D. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 364–372. doi 10.1039/C1CY00397F
15. Ятлук Ю.Г., Суворов А.Л., Хрусталева Е.А., Черняк С.В. *ЖОрХ.* **2004**, *40*, 810–813. [Yatluk Y.G., Suvorov A.L., Khrustaleva E.A., Chernyak S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 769–772.] doi 10.1023/B:RUJO.0000044537.64421.dd
16. Кузнецов В.А., Пестов А.В., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г. *ЖОрХ.* **2013**, *49*, 1092–1093. [Kuznetsov V.A., Pestov A.V., Pervova M.G., Yatluk Y.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1078–1079.]

## New Approach to Synthesis of Polyfluorated Carbonates

A. M. Semenova<sup>a</sup>, M. A. Ezhikova<sup>a</sup>, M. I. Kodess<sup>a, b</sup>, A. Ya. Zapevalov<sup>a</sup>, and A. V. Pestov<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup> *Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,  
620137, Russia, Yekaterinburg, ul. S. Kovalevskoi 22*

<sup>b</sup> *Yeltsin Ural Federal University, 620002, Russia, Yekaterinburg, ul. Mira 19*

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

Received December 16, 2019; revised February 18, 2020; accepted February 19, 2020

Successive transesterification reactions of commercial titanium (IV) alkoxides with 2,2,3,3-tetrafluoropropanol-1 followed by transesterification of the mixed titanium (IV) alkoxides obtained in situ with diphenyl carbonate give alkyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl carbonates and bis(2,2,3,3-tetrafluoropropyl)carbonate in yields up to 60%. The degree of transesterification decreases in the series tetraisopropoxy- > tetraethoxy- > tetrabutoxytitanium (IV) and does not exceed 68%. The possibility of changing the selectivity of the formation of alkyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl carbonates and bis(2,2,3,3-tetrafluoropropyl)carbonate depending on the composition of the mixed in situ titanium (IV) alkoxide was revealed.

**Keywords:** transesterification, titanium alkoxides, tetrafluoropropanol, dialkyl carbonates