

Для цитирования:

Дмитриев И.А., Глазунов А.В., Семейкин А.С., Голубчиков О.А., Пригорелов Г.А. Синтез ω -Н-перфторалкан-карбоновых кислот окислением спиртов-теломеров $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 51–54.

For citation:

Dmitriev I.A., Glazunov A.V., Semeikin A.S., Golubchikov O.A., Prigorelov G.A. Syntheses of ω -H-perfluorine carboxylic acids by oxidation of alcohol-telomers $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 51–54.

УДК 547-32

И.А. Дмитриев, А.В. Глазунов, А.С. Семейкин, О.А. Голубчиков, Г.А. Пригорелов

Илья Александрович Дмитриев, Геннадий Алексеевич Пригорелов

Кафедра химии, Военная академия войск радиационной, химической и бактериологической защиты и инженерных войск, ул. Горького, 16, Кострома, Российская Федерация, 156015

E-mail: zond86@mail.ru

Алексей Владимирович Глазунов, Александр Станиславович Семейкин,

Олег Александрович Голубчиков (✉)

НИИ Макрогетероциклических соединений, кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: golubch@isuct.ru (✉)

СИНТЕЗ ω -Н-ПЕРФТОРАЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ СПИРТОВ-ТЕЛОМЕРОВ $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$

Впервые разработаны способы получения ω -Н-перфторалканкарбоновых кислот окислением спиртов-теломеров состава $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n = 1-4$). Определены физико-химические свойства полифторированных спиртов и карбоновых кислот.

Ключевые слова: полифторированные спирты-теломеры, ω -Н-перфторалканкарбоновые кислоты

I.A. Dmitriev, A.V. Glazunov, A.S. Semeikin, O.A. Golubchikov, G.A. Prigorelov

Iliya A. Dmitriev, Gennagiy A. Prigorelov

Department of Chemistry, Military Academy of Radiative, Chemical and Bacteriological Protection and Engineer Troops, Gorkov ave., 16, Kostroma, 156015, Russia

E-mail: zond86@mail.ru

Alexey V. Glazunov, Alexandr S. Semeikin, Oleg A. Golubchikov (✉)

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 15300, Russia

E-mail: golubch@isuct.ru (✉)

SYNTHESES OF ω -H-PERFLUORINE CARBOXYLIC ACIDS BY OXIDATION OF ALCOHOL-TELOMERS $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$

Methods of synthesis of ω -H-perfluorine carboxylic acids by oxidation of alcohol-telomers of $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n = 1 - 4$) composition were developed. Physical-chemical properties of poly fluorinated alcohols and carboxylic acids were determined.

Key words: poly fluorinated alcohols- telomers, ω -H-perfluorine carboxylic acids

Перфторалканы и их производные представляют определенный интерес в качестве потенциальных гербицидов, инсектицидов, бактерицидов, акарицидов, альгицидов, нематоцидов, регуляторов роста растений. Литературные данные [1, 2] показывают, что совокупность физико-химических, токсических и противомикробных свойств рассматриваемых производных алифатических фторированных спиртов дает возможность применять их для структурной модификации волокнообразующих полимеров введением их в прядильные составы с целью придания гидроолеофобных свойств специальной одежде для защиты от различных химикатов в интересах промышленности и сельского хозяйства. В связи с этим представляется актуальной задача синтеза различных функциональных производных полифторированных алканов, исходя из коммерчески доступных спиртов-теломеров.

Несмотря на большое количество оригинальных работ по химии алифатических фторсодержащих спиртов и многообразия методов синтеза, свойства производных алифатических полифторсодержащих спиртов-теломеров остаются практически не изученными. Это относится и к спиртам-теломерам производства ОАО «Галогенполимер». В связи с этим нами определены некоторые физико-химические и спектральные свойства спиртов-теломеров состава $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n = 1-4$), представленные в табл. 1.

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о физиологической активности целого ряда органических соединений, синтезированных на основе спиртов-теломеров.

Полифторированные спирты-теломеры, получаемые радикальным взаимодействием метанола с тетрафторэтиленом являются коммерчески доступными продуктами [3] и при превращениях их гидроксиметиленовой группы можно синтезировать ряд продуктов имеющих ω -H-перфторалкильные группы, например, ω -H-перфторалканкарбоновые кислоты.

Таблица 1

Физико-химические свойства спиртов-теломеров $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$

Table 1. Physical-chemical properties of alcohol-telomers $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$

Свойства	n			
	1	2	3	4
Молекулярная масса	132,06	232,07	330,09	432,10
Температура кипения, °C (760 мм.рт.ст.)	109	141	170	202
Температура плавления	-	-65	-14	69
Плотность г/мл	1,445	1,667	1,750	-
¹ H ЯМР (вн. ст. TMC) δ , м.д. (без растворителя)*				
n	CHF ₂	OH	CH ₂	
1	5,88tt (1H) J = 4,3Hz, ¹ J = 53,1Hz	4,75s (1H)	3,93t (2H) ² J = 13,9Hz	
2	5,93tt (1H) J = 4,4Hz, ¹ J = 53,1Hz	4,99s (1H)	3,95t (2H) ² J = 13,9Hz	
3	5,96tt (1H) J = 5,0Hz, ¹ J = 52,0Hz	4,77s (1H)	4,06t (2H) ² J = 14,4Hz	
4**	6,07tt (1H) J = 5,2Hz, ¹ J = 51,9Hz	2,21bs (1H)	4,11t (2H) ² J = 14,0Hz	

Примечание: *tt – триплет триплетов, s – синглет, bs – уширенный синглет, t – триплет. ** Растворитель – CDCl₃
Note: *tt- triplet of triplets, s – singlet, bs – broadened singlet, t – triplet. ** solvent is CDCl₃

Предварительные эксперименты показали, что спирты-теломеры очень трудно окисляются в условиях, характерных для алифатических спиртов [4]. Так, окисления не наблюдается при действии азотной кислоты, как разбавленной, так и концентрированной. Окисление перманганатом калия в кислой среде (серная кислота) также не дает желаемых результатов. Окисление удалось осуществить длительным кипячением (10 ч) спиртов-теломеров с перманганатом калия в концентрированной азотной кислоте, что позволило получить перфторкарбоновые кислоты с выходом менее 60%.

Дальнейшие исследования показали, что хорошие результаты получаются при окислении спиртов-теломеров в кипящем водном растворе перманганата калия в присутствии щелочи. Это

позволяет повысить выход целевых продуктов и значительно сократить время окисления. Очевидно, это связано с высокой кислотностью перфторированных спиртов и, тем самым, к их растворимости в щелочной среде. В результате окисление проходит в гомогенной среде. Выходы полученных карбоновых кислот и спектры ^1H ЯМР представлены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, спектры ^1H ЯМР полифторированных карбоновых кислот, оказались однотипны. В качестве примера на рисунке показан спектр кислоты $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COOH}$.

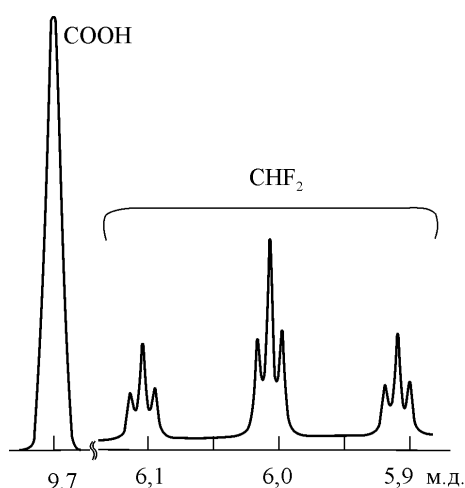


Рис. Спектр ^1H ЯМР кислоты $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COOH}$
Fig. Spectrum of ^1H NMR of the acid $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COOH}$

Небольшие изменения в положении сигналов при переходе от индивидуальных кислот к их растворам в хлороформе и четыреххлористом углероде обусловлены, на наш взгляд, кислотно-основными взаимодействиями, так как полученные соединения являются очень сильными кислотами, по силе сравнимыми с трифторуксусной кислотой.

На примере соединения 4 установлено (табл. 2), что увеличение продолжительности реакции с 1 до 2 ч позволяет увеличить выход карбоновой кислоты с 84,4 до 94,1%. В связи с этим была предпринята попытка окисления спирта-теломера ($n = 3$) при его кипячении перманганатом калия в щелочной среде в течение 10 ч. Выход карбоновой кислоты при этом оказался сравнительно низким (62,5%). Снижение продолжительности реакции до 1 ч увеличило выход до 85,2%, что сопоставимо с выходами других карбоновых кислот. Очевидно, при длительном проведении реакции окисления происходит разрушение образующейся кислоты. Таким образом, оптимальная продолжительность процесса окисления составляет 1-2 ч.

Таблица 2

Выход и физико-химические свойства ω -Н-перфторалканкарбоновых кислот $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{COOH}$
Table 2. Yield of ω -H-perfluorine carboxylic acids $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ and their physicochemical properties

n	Условия синтеза				$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
	KMnO ₄ в азотной кислоте		KMnO ₄ в щелочной среде		
	Время Реакции, ч	Выход, %	Время Реакции, ч	Выход, %	
1	-	-	1	83,9	130-136
2	-	-	1	89,7	154-162
3	4	18,6	1	85,2	194-197
	10 12	34,0 12,1	10	62,5	
4	10	56,4	1	84,4	
			2	94,1	
^1H ЯМР (вн. ст. TMS) δ , м.д.*					
n	CHF ₂		COOH	растворитель	
1	5,39tt (1H) J = 4,6 Hz, $^1J = 52,8$ Hz		7,07bs (1H)	CCl ₄	
2	6,01tt (1H) J = 5,2 Hz, $^1J = 51,9$ Hz		9,67bs (1H)	без растворителя	
3	6,01tt (1H) J = 5,0 Hz, $^1J = 52,0$ Hz		10,51s (1H)	без растворителя	
4	6,06tt (1H) J = 4,9 Hz, $^1J = 51,9$ Hz		7,01bs (1H)	CDCl ₃	

Примечание: *tt – триплет триплетов, bs – уширенный синглет

Note: *tt- triplet of triplets, bs - broadened singlet

Общая методика окисления спиртов-теломеров в кислой среде

Смесь 50 мл конц. азотной кислоты ($d = 1,40 \text{ г/см}^3$), 6,0 г (38,0 ммоль) перманганата калия и 26,5 ммоль спирта-теломера перемешивали при кипении от 4 до 12 ч, после охлаждения прибавляли раствор 5,0 г (40,0 ммоль) щавелевой кислоты дигидрата в 50 мл воды до полного растворения диоксида марганца. Отделяли органический слой, растворяли при постепенном его добавлении к раствору 3,0 г (71,4 ммоль) бикарбоната натрия в 50 мл воды при перемешивании, затем раствор дважды экстрагировали эфиром и водный раствор подкисляли 3,0 мл серной кислоты в 20 мл воды при перемешивании, раствор экстрагировали 2 раза эфиром, эфир отгоняли. Для очистки карбоновые кислоты ($n = 3, 4$) перегоняли под вакуумом водоструйного насоса. Выход от 12,1 до 56,4 % в зависимости от условий проведения реакции, указанных в табл. 2

Общая методика окисления спиртов-теломеров в щелочной среде

В течение 1-10 ч перемешивали при кипении смесь 26,5 ммоль спирта-теломера ($n = 1-4$),

6,0 г (38,0 ммоль) перманганата калия и 1,0 г (17,8 ммоль) гидроксида калия в 50 мл воды. После охлаждения постепенно прибавляли 5,0 мл конц. серной кислоты в 5 мл воды и затем раствор 5,0 г (40,0 ммоль) щавелевой кислоты дигидрата в 50 мл воды. Отделяли нижний органический слой, а водный экстрагировали эфиром. Эфир отгоняли, остаток растворяли в растворе 3,0 г (71,4 ммоль) бикарбоната натрия в 50 мл воды при перемешивании и экстрагировали эфиром. Водный слой подкисляли раствором 3 мл серной кислоты в 20 мл воды при перемешивании, смесь дважды экстрагировали эфиром, эфир отгоняли и остаток перегоняли под вакуумом. Выход – от 62,5 до 94,1% в зависимости от условий проведения реакции, указанных в табл. 2.

7-Н-перфторгептановая к-та (Мм – 344,07)

А. Смесь 50 мл конц. азотной кислоты ($d = 1,40 \text{ г/см}^3$), 6,0 г (38,0 ммоль) перманганата калия и 5,0 мл (26,5 ммоль) 1,1,7-три-Н-перфторгептана-1 перемешивали при кипении 10 ч, после охлаждения прибавляли раствор 5,0 г (40,0 ммоль) щавелевой кислоты дигидрата в 50 мл воды до полного растворения диоксида марганца. Отделяли органический слой, растворяли при постепенном его добавлении к раствору 3,0 г (71,4 ммоль) бикарбоната натрия в 50 мл воды при перемешивании, затем раствор дважды экстрагировали эфиром и водный раствор подкисляли 3,0 мл серной кислоты в 20 мл воды при перемешивании, раствор экс-

трагировали 2 раза эфиром, эфир отгоняли. Для очистки перегоняли под вакуумом. Выход – 3,1 г (34,0 %) $T_{\text{кип}} 194-197 \text{ }^\circ\text{C}$ (при атм. давлении).

Б. В течение 10 ч перемешивали при кипении смесь 5,0 мл (26,5 ммоль) 1,1,7-три-Н-перфторгептана-1, 6,0 г (38,0 ммоль) перманганата калия и 1,0 г (17,8 ммоль) гидроксида калия в 50 мл воды. После охлаждения постепенно прибавляли 5,0 мл конц. серной кислоты в 5 мл воды и затем раствор 5,0 г (40,0 ммоль) щавелевой кислоты дигидрата в 50 мл воды. Отделяли нижний органический слой, а водный экстрагировали эфиром. Эфир отгоняли и остаток растворяли в растворе 3,0 г (71,4 ммоль) бикарбоната натрия в 50 мл воды при перемешивании и экстрагировали эфиром. Водный слой подкисляли раствором 3 мл серной кислоты в 20 мл воды при перемешивании, смесь дважды экстрагировали эфиром, эфир отгоняли и остаток перегоняли под вакуумом. Выход – 5,7 г (62,5%), (кристаллизуется при стоянии в холодильнике).

ИК спектр, см^{-1} : 3428 ш.с., 1780 с., 1686 с., 1193 с., 1139 с. (KBr)

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204 (синтез полифторированных кислот) и в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ вузом (исследование физико-химических свойств).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюганова М.А., Копьев М.А. Сб. ЦНИИ хлопчатобумажной пром. 1989. № 2. С. 31-37.
2. Новаков И.А., Рахимов Н.А. *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 132-136.
3. Спирты-теломеры полифторированной и реактивной квалификации. Под ред. Петрова А.И. Пермь: ОАО «Галогенполимер». 2008. 38 с.
4. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы М.: Мир. 1973. Т. 2. С. 237.

REFERENCES

1. Tyuganova M.A., Kop'ev M.A. Comp. ZNII cotton ind. 1989. N 2. P. 31-36 (in Russian).
2. Novakov I.A., Rakhimov N.A. *Zhurn. Prikl. Khimii*. 2009. V. 82. N 1. P. 132-136 (in Russian).
3. Alcohols-telomers of poly fluorinated and reactive grade. Ed. Petrov A.I. Perm: OAO "Galogenpolimer". 2008. 38 p. (in Russian).
4. Buehler C.A., Pearson D.E. Survey of organic syntheses. V. 2. Wiley-Interscience. N.-Y. 1970. 1105 p.

*Поступила в редакцию 01.03.2016
Принята к опубликованию 20.05.2016*

*Received 01.03.2016
Accepted 20.05.2016*