

На правах рукописи



Фисечко Роман Валерьевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИФТОРАЛКИЛХЛОРСУЛЬФИТОВ**

02 00 03- Органическая химия

Автореферат
Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Волгоград- 2007



003064397

**Работа выполнена на кафедре «Органическая химия»
Волгоградского государственного технического университета**

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Рахимов Александр Имануилович

Официальные оппоненты

доктор технических наук, профессор
Молдавский Дмитрий Дмитриевич,

доктор химических наук, профессор
Зотов Юрий Львович

Ведущая организация Институт органического синтеза им И Я Постовского
Уральского отделения РАН, г Екатеринбург

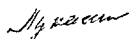
Защита состоится 12 сентября 2007 года в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.028.01 при Волгоградском государственном
техническом университете по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского
государственного технического университета

Автореферат разослан 27.07. 2007 г

Ученый секретарь

диссертационного совета



Лукасик В А

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ Простые полифторированные эфиры находят широкое применение в технике. Соединения данного класса в силу своих физико-химических свойств являются в большинстве своем инертными жидкостями с низкой температурой замерзания, и с высокой температурой кипения. Эти свойства позволяют использовать их в качестве растворителей, жидкостей-переносчиков тепловой энергии и компонентов питания нового поколения. Также полифторированные эфиры применяются для получения технических смазок, работающих в широком интервале температур и нагрузок.

Известные методы получения простых полифторированных эфиров обладают рядом недостатков: невысокий выход, труднодоступные реагенты, специальное аппаратное оформление.

Новыми, перспективными реагентами для получения таких эфиров являются полифторалкилхлорсульфиты – мягкие реагенты для введения полифторалкильной группы в органические соединения.

ЦЕЛЮЮ РАБОТЫ явилось изучение закономерностей реакций полифторалкилхлорсульфитов с предельными одноатомными, циклическими, бензиловыми спиртами и гликолями и получение новых полифторированных эфиров. Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать влияние условий синтеза и природы спирта на скорость реакции и выход простых полифторированных эфиров,
- изучить реакционную способность алифатических, циклических, бензиловых спиртов и гликолей в их реакции с полифторалкилхлорсульфитами,
- провести анализ механизма нуклеофильного замещения хлорсульфитной группы на алкокси-группу и выявить влияние природы заместителя в молекуле спирта на протекание реакции,
- изучить особенности реакции полифторалкилхлорсульфитов с двухатомными (на примере диэтиленгликоля) и олигомерными спиртами (на примере изопрен-бутадиенового олигомерного диола),
- предложить пути возможного практического применения полученных эфиров как биологически активных веществ, модификаторов полимерных композиций.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

- Изучены закономерности синтеза простых эфиров на основе полифторалкилхлорсульфитов и установлено (методом ПМР-спектроскопии, сопоставлением экспериментально найденных и вычисленных значений энергий активаций, квантово-химическим анализом методом *ab initio*), что нуклеофильное

замещение хлорсульфитной группы протекает по механизму S_N2 через шестичленное переходное состояние, распад которого сопровождается одновременным выделением хлористого водорода, диоксида серы и образованием простого эфира,

- показано, что природа предельных одноатомных спиртов в ряду от бутанола-1 до гексанола-1 влияет на скорость реакции и выход продукта с увеличением длины алифатического радикала и наличием разветвлений снижается скорость реакции и выхода продукта, а введение атомов фтора в молекулу спирта (полифторированные спирты $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$) повышает его реакционную способность Циклогексанол, в отличие от вторичных спиртов, которые не вступают во взаимодействие с полифторалкилхлорсульфитами, образует полифторалкилциклогексильные эфиры с выходом до 82 %,

- изучены реакции бензиловых спиртов с ПФАХС и показана их большая реакционная способность по сравнению с алифатическими спиртами Показано, что введение в ароматическое кольцо электронодонорного заместителя снижает реакционную способность спирта в реакции с полифторалкилхлорсульфитами, а электроноакцепторные напротив повышают ее, что объясняется в последнем случае повышением кислотности спирта,

- осуществлен синтез простых полифторалкиловых эфиров гликолей реакциями полифторалкилхлорсульфитов с диэтиленгликолем и изопрен-бутадиеновым олигомерным диолом

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ состоит в разработке технологичного метода получения простых полифторированных эфиров (с выходом не менее 70 – 90 %) Для полученных эфиров прогнозируется высокая биологическая активность (фунгицидная, местно-анестезирующая, ингибиторов синтеза стероидов) Полифторалкиловые эфиры предлагаются в качестве исходных для получения перфторированных эфиров, применяемых для получения заменителей плазмы крови, смазочных материалов для машиностроения снижающих коэффициент трения, полифторалкилированные изопрен-бутадиеновые олигомеры предлагается использовать как компоненты композиционных материалов

Работа выполнялась в рамках НТП Минобразования России «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» «Научные основы синтеза фтор-, фосфор производных тиоурацила, аминокислот и их олигомеров с медико-биологической активностью» государственной регистрации № 01200310970 (2003 – 2004гг)

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VIII Молодежной научной школе-конференции по органической химии (г Казань, 2005г), Международной конференции по физикохимии олигомеров «Олигомеры-2005» (г Одесса, 2005г), конференции «Химия фтора-2006» (г Москва, 2006 г), Конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г Санкт-Петербург, 2006г)

ПУБЛИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ По теме диссертации опубликовано всего 9 работ, из них статья в «Журнале общей химии», статья в журнале «Известия ВолгГТУ», статья в сборнике докладов Международной конференции «Наукоемкие технологии 2006» (г Самара), тезисы в сборнике докладов 9 Международной конференции по физикохимии олигомеров (г Одесса, 2005г), тезисы в сборнике докладов конференции «Химия фтора-2006» (г Москва, 2006 г)

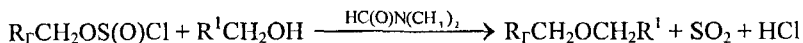
ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, проиллюстрирована 36 рисунками, состоит из введения, 8 глав основного текста, выводов, списка литературных источников, включающего 173 наименований, приложения

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В последние годы установлено, что полифторалкилхлорсульфиты (ПФАХС) благодаря электроноакцепторным атомам фтора являются достаточно термически стабильными веществами и в реакциях нуклеофильного замещения с ROH и RCOOH уходит S(O)OCl-группа и образуются простые и сложные эфиры. В связи с этим полифторалкилхлорсульфиты исследовались нами как исходные вещества для получения простых полифторированных эфиров

1. Особенности реакции полифторалкилхлорсульфитов с предельными одноатомными спиртами

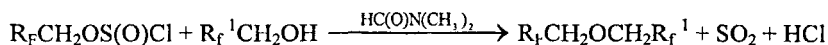
Нами реакцией ПФАХС с одноатомными алифатическими спиртами в присутствии диметилформамида (ДМФА) получены простые полифторалкиловые эфиры с выходом 90%



где $R_f = H(CF_2)_2$, $H(CF_2)_4$, $R^1 = n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $i-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_5H_{11}$

Спирты вводились в реакцию в виде комплекса с ДМФА. Раствор ПФАХС дозировали в смесь спирта с диметилформамидом в соотношении 1 (0,005-0,01) моль при -10°C , затем выдерживали реакционную смесь сутки при комнатной температуре. После отгонки растворителя (хлороформ, диэтиловый эфир) продукт перегоняли. Физико-химические свойства и выход полифторалкиловых эфиров приведены в табл. 1

Для выявления влияния атомов фтора на реакционную способность спиртов нами была изучена реакция ПФАХС с полифторированными спиртами - 1,1,3-тригидроперфторпропанол (ПФС-1) и 1,1,5-тригидроперфторпентанол (ПФС-2). Реакция идет по схеме



где $\text{R}_f = \text{H}(\text{CF}_2)_2$, $\text{H}(\text{CF}_2)_4$, $\text{R}_f^1 = \text{H}(\text{CF}_2)_2$, $\text{H}(\text{CF}_2)_4$

Установлено, что повышение температуры реакции выше 40°C ведет к образованию побочных продуктов - диполифторалкиловых эфиров до 10 %

Таблица 1

Свойства полифторалкиловых эфиров

Формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$, мм рт.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{H-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	90	95-97/4	1,2770	1,4180
$\text{H-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	85	102-104/4	1,4165	1,3700
$1-\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	56	106-110/3	1,304	1,352
$1-\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	60	95-100/3	1,102	1,345
$1-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	70	100-102/3	1,098	1,355
$1-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	71	113-115/3	1,299	1,360
$\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	60	100-117/2	1,087	1,365
$\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	55	118-120/2	1,213	1,348

Были определены кинетические параметры реакции ПФАХС с алифатическими и полифторированным спиртами (табл. 2). Показано, что полифторированный спирт реагирует с большей скоростью, чем алифатические спирты. Константа скорости реакции замещения хлорсульфитной группы на 1,1,3-тригидроперфторпропильную группу при 25°C в 1,5 раза больше, чем для бутанола.

Определено, что с увеличением длины углеродной цепи алифатического спирта константа скорости реакции убывает, а энергия активации возрастает – для бутанола-1 $E_a = 31,0$ ккал/моль, для гексанола-1 - $E_a = 33,0$ ккал/моль. Введение в молекулу спирта электроноакцепторных атомов фтора значительно повышает выход эфира и скорость реакции, снижает активационный барьер – для ПФС-1 $E_a = 25,4$ ккал/моль. Это говорит о большей реакционной способности полифторированных спиртов в реакции с ПФАХС по сравнению с нефторированными алифатическими спиртами.

Таблица 2

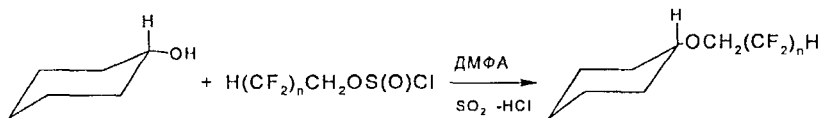
Кинетические параметры реакции алифатических спиртов с полифторалкилхлорсульфитами

Параметр		Бутанол-1	Петанол-1	Гексанол-1	ПФС-1
$k \cdot 10^7$, моль/л·с	25 °С	0,06	0,04	0,03	0,09
	30 °С	0,21	0,18	0,14	0,30
	35 °С	0,33	0,25	0,21	0,41
E_a , ккал/моль		31,0	32,2	33,0	25,4
n		1,87	1,69	2,01	1,50

Реакция, по-видимому, протекает с образованием шестичленного переходного состояния, распад которого сопровождается выделением молекулы простого полифторированного эфира (см раздел 5)

2. Особенности реакции циклогексанола с полифторалкилхлорсульфитами

Циклогексанол в присутствии ДМФА реагирует с ПФАХС с образованием простых полифторалкилциклогексильных эфиров с выходом до 82 % (табл. 3). Нами экспериментально установлено, что реакция ПФАХС с вторичными спиртами не идет, возможно, ввиду стерических затруднений. В молекуле циклогексанола гидроксильная группа занимает экваториальное положение и поэтому она становится доступной для взаимодействия с ПФАХС.



где $n = 2, 4, 6$

Строение полученных полифторалкилциклогексильных эфиров доказано ИК- и ПМР-спектроскопией

Таблица 3

Свойства полифторалкилциклогексильных эфиров

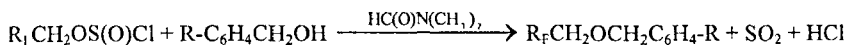
Формула	Выход, %	T _{кип} , °C/ 3 мм рт ст	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
C ₆ H ₁₁ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	75	105-107	1,3733	1,3865
C ₆ H ₁₁ OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	82	95-98	1,1005	1,3798
C ₆ H ₁₁ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₃ H	65	123-127	1,4067	1,3891

При изучении кинетики реакции 1,1,5-тригидроперфторпентилхлорсульфита с циклогексанолом по выделению хлористого водорода и диоксида серы в интервале температур 25 – 35 °C установлено, что реакция имеет невысокий активационный барьер (E_a = 33,0 ккал/моль, k (25 °C) = 0,03 10⁻³ (моль/л с), k (30 °C) = 0,14 10⁻³ (моль/л с), k (35 °C) = 0,21 10⁻³ (моль/л с) и приводит к высокому выходу продукта (75 %) Реакционная способность циклогексанола ниже в 1,3 раза, чем у гексанола-1

3. Особенности реакции бензиловых спиртов с полифторалкилхлорсульфитами

Была изучена реакция полифторалкилхлорсульфитов с бензиловым спиртом и его производными с различными заместителями в ароматическом кольце

Установлено, что при реакции ПФАХС с бензиловыми спиртами в условиях катализа диметилформамидом происходит замещение хлорсульфитной группы в ПФАХС с образованием полифторалкилбензиловых эфиров



где n = 1,2, R = H, p-Cl, p-CH₃O, m-NO₂

Физико-химические свойства и выход полифторалкилбензиловых эфиров приведены в табл 4 Как видно из таблицы максимальный выход полифторалкилбензилового эфира достигается для м-нитробензилового спирта – 90 %, наименьший выход - для п-метоксибензилового спирта – 63 %, т е введение электроноакцепторных заместителей (NO₂, Cl) в ароматическое кольцо

способствует повышению выхода эфира, а введение электронодонорного заместителя (-OCH₃), наоборот, снижает выход продукта

Таблица 4

Физико-химические свойства полифторалкилбензиловых эфиров

Соединение	Выход, %	T кип, °C (3 мм рт ст)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
PhCH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₂ H	85	120-122	1,5065	1,3580
PhCH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₃ H	83	125-127	1,6382	1,3730
p-Cl-PhCH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₂ H	90	130-133	1,4025	1,4580
p-Cl-PhCH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₄ H	85	135-137	1,5002	1,4100
p-CH ₃ O-PhCH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₂ H	70	110-112	1,2856	1,4440
p-CH ₃ O-PhCH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₄ H	63	116-120	1,3643	1,3995
m-NO ₂ PhCH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₂ H	90	130-133	1,3570	1,4760
m-NO ₂ PhCH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₄ H	84	140-143	1,5002	1,4310

Сравнение кинетических параметров реакции ПФАХС с бензиловыми спиртами (табл 5) показывает, что наиболее реакционноспособным является м-нитробензиловый спирт. Это объясняется механизмом реакции, учитывающим кислотность НО-группы. Очевидно, что поляризация связи Н – О способствует образованию ассоциата спирта и катализатора (ДМФА). Это ведет к облегчению переноса протона и высвобождению молекулы HCl и SO₂ при распаде промежуточного комплекса (см раздел 5). Электронодонорная метокси-группа снижает кислотность бензинового спирта и затрудняет образование комплекса

Таблица 5

Влияние заместителя в ароматическом ядре на кинетические параметры реакции ПФАХС с бензиловыми спиртами

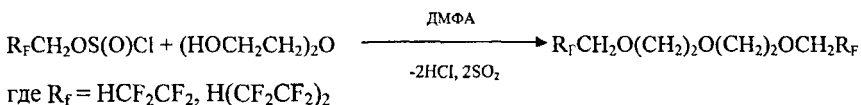
Параметр	Температура, °C	Бензиловый спирт	п-метоксибензиловый спирт	п-хлорбензиловый спирт	м-нитробензиловый спирт
		25 °C	0,08	0,05	0,102
k 10 ³ , моль/л с	30 °C	0,25	0,21	0,29	0,305
	35 °C	0,38	0,32	0,402	0,410
E _a , ккал/моль		25,5	28,61	21,40	21,05

Таким образом, предложенный способ синтеза полифторалкилбензиловых эфиров делает их доступными для углубленного изучения

4. Особенности реакции полифторалкилхлорсульфитов с диолами

Введение полифторалкильных заместителей в молекулу диэтиленгликоля позволяет создать новое поколение веществ для композиций работающих в условиях трения при низких температурах

Нами была проведена реакция диэтиленгликоля с ПФАХС, в присутствии диметилформаида



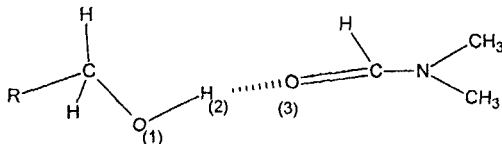
Реакция проходит по обеим гидроксильным группам, продукт монозамещения выделить не удалось. Реакцию проводили при стехиометрическом соотношении реагентов – 2 моля диэтиленгликоля на 1 моль ПФАХС при температуре 30 °С и интенсивном барботировании сухого инертного газа (азот, воздух) через реакционную массу. В качестве побочного продукта образуются олигоэфиры с концевыми полифторалкильными группами.

Выход полных полифторалкиловых эфиров диэтиленгликоля составил 80 %

5. Механизм реакции полифторалкилхлорсульфитов со спиртами

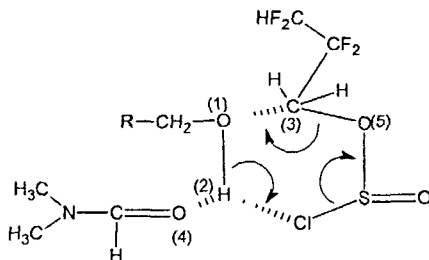
При реакции ПФАХС со спиртами, в присутствии ДМФА, нами был установлен факт прямого замещения хлорсульфитной группы на алкокси-группу спирта с выделением хлористого водорода, диоксида серы и образованием простого полифторированного эфира. Следовательно, такое замещение можно отнести к реакциям нуклеофильного бимолекулярного замещения, протекающим через промежуточный комплекс, включающий молекулу ПФАХС и ассоциат спирта с ДМФА.

Первоначально происходит образование ассоциированного комплекса ДМФА и спирта



В ассоциате происходит поляризация связи $H_{(2)}-O_{(1)}$ она растягивается и протон становится более подвижным С введением в молекулу спирта атомов фтора, обладающих электроноакцепторным эффектом, подвижность протона возрастает за счет более сильной поляризации связи $H_{(2)}-O_{(1)}$ Введение фенильного заместителя также способствует большей поляризации связи по сравнению с предельным спиртом

Первая стадия реакции включает взаимодействие ассоциата с молекулой ПФАХС Наиболее вероятно в этом случае образование шестичленного промежуточного комплекса с участием атомов $O_{(1)}$, $C_{(3)}$ и $H_{(2)}$ Cl Высокая электронная плотность на атоме хлора и значительный положительный заряд на протоне НО-группы спирта благоприятствуют образованию комплекса



На второй стадии происходит распад комплекса с переносом протона $H_{(2)}$ НО-группы спирта к отрицательно заряженному атому хлора и одновременный разрыв связей $C_{(3)}-O_{(5)}$, S-Cl с выделением SO_2 и HCl, регенерацией молекулы ДМФА и образованием простого эфира

Гидроксильная группа спирта в данном случае является нуклеофильным центром, а атом углерода метиленовой группы ПФАХС – электрофильным центром

Особенностью наблюдаемого нами S_N2 замещения является одновременное выделение хлористого водорода и диоксида серы

Нами была изучена методом ПМР-спектроскопии структура промежуточного шестичленного комплекса, при температуре $-30^{\circ}C$ на примере бутанола-1 и бензилового спирта с ПФАХС ($n = 2$) (табл 6, табл 7) Ввиду того, что атом водорода $H_{(2)}$ НО-группы спирта непосредственно вступает во взаимодействие с атомом хлора в ПФАХС в ПМР-спектре наблюдается сдвиг сигнала этого протона в слабое поле ($\Delta\delta = 0,17$ м д) Сигнал протонов CH_2 -группы ПФАХС, находящихся у атома углерода вступающего во взаимодействие с атомом кислорода спирта, несущим избыток электронной плотности, одновременно смещается в сильное поле, по сравнению с изолированной

молекулой ПФАХС Это явно свидетельствует об образовании комплекса указанной структуры

Таблица 6

Параметры ЯМР ^1H спектров исходных реагентов и промежуточного комплекса ПФАХС с бутанолом-1

Вещество	Химический сдвиг, δ и константа спин-спинового взаимодействия (КССВ), J				
	HCF_2		$\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$		HO-
	δ , мд	J, Гц	δ , мд	J, Гц	δ , мд
Комплекс	5,735 тт	51,9 5,4	3,850т 3,645 т	14,6 12,6	3,10 с
ПФАХС	5,907 тт	52,5 3,9	4,065 т 4,515 т	12,0 12,3	-
Бутанол-1	-	-	-	-	2,93 с

Таблица 7

Параметры ЯМР ^1H спектров исходных реагентов и промежуточного комплекса ПФАХС с бензиловым спиртом

Вещество	Химический сдвиг, δ и константа спин-спинового взаимодействия (КССВ), J					
	HCF_2		$\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$		Ph-	HO-
	δ , мд	J, Гц	δ , мд	J, Гц	δ , мд	δ , мд
Комплекс	5,611 тт	53,1 3,9	3,995 т 3,532 т	15,3 13,2	7,16 м	4,209 с
ПФАХС	5,907 тт	52,5 3,9	4,802 т 4,515 т	12,0 12,3	-	-
Бензиловый спирт	-	-	-	-	7,15 м	3,92 с

Из приведенных таблиц 6 и 7 видно, что смещение сигналов протонов, участвующих в образовании комплекса и находящихся у атома углерода зависит от природы спирта Для комплекса включающего бутанол-1 смещение сигналов протонов метиленовой группы ПФАХС происходит на 0,87 мд, смещение сигнала протона HO- группы на 0,17 мд Тогда как для комплекса включающего бензиловый спирт смещение сигналов протонов происходит на большие величины для протонов метиленовой группы ПФАХС 0,98 мд и для протона HO-

группы на 0,29 мд Это говорит о большей поляризации образующегося промежуточного комплекса в случае бензилового спирта

Предложенный механизм реакции, включающий образование комплекса, позволяет трактовать взаимосвязь кислотности спирта с его реакционной способностью повышение кислотности спирта приводит к увеличению его реакционной способности Так величина энергии активации максимальна для циклогексанола (раздел 2) и минимальна для ПФС-1 (табл 2) Это согласуется с тем, что введение в молекулу спирта электрооакцепторных групп ведет к повышению скорости реакции и снижению активационного барьера С одной стороны, введение электрооакцепторных групп снижает электронную плотность на атоме кислорода, тем самым затрудняет его атаку атома углерода в ПФАХС, а с другой стороны, электрооакцепторные группы приводят к значительной поляризации связи Н-О в комплексе спирт-ДМФА и способствуют переносу протона спирта к атому хлора Легкость переноса протона является лимитирующим фактором, определяющим легкость образования продуктов реакции Чем более подвижен протон НО-группы спирта, тем легче он ассоциируется с атомом хлора и с тем большей скоростью идет реакция Для алифатических спиртов скорость переноса протона низка С возрастанием алифатической цепи кислотность спирта резко снижается, и реакция идет с большим активационным барьером

Можно сделать вывод что, чем выше кислотность спирта, тем выше его реакционная способность в реакции с ПФАХС То есть с повышением кислотности возрастает прочность ассоциата спирт-ДМФА, образующийся шестичленный комплекс более поляризован, и легче происходит переход протона и образование продуктов реакции

Квантово-химическим методом *ab initio* базисом 3-21G (от Н до Аг) выполнен расчет модели реакции ПФАХС $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ с различными спиртами в присутствии ДМФА $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ Было рассчитано электронное и геометрическое строение исходных соединений $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$, ROH , катализатора $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, (где $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, PhCH_2) с оптимизацией всех геометрических параметров Реакция включает

1) Ассоциацию в системе $\text{ROH}(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ сопровождается выигрышем энергии $\Delta E = -3,12$ ккал/моль ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$), $\Delta E = -4,844$ ккал/моль ($\text{R} = \text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$), $\Delta E = -6,0956$ ккал/моль ($\text{R} = \text{PhCH}_2$),

2) Стадия образования шестичленного комплекса идет с выигрышем энергии $\Delta E = -1,945$ ккал/моль ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$), $\Delta E = -3,078$ ккал/моль ($\text{R} = \text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$), $\Delta E = -2,8764$ ккал/моль ($\text{R} = \text{PhCH}_2$),

3) Распад шестичленного комплекса на $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OR} + \text{SO}_2 + \text{HCl} + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ имеет энергетический барьер $E_a = 38,058$ ккал/моль ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$), $E_a = 21,898$ ккал/моль ($\text{R} = \text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$), $E_a = 25,341$ ккал/моль ($\text{R} = \text{PhCH}_2$)

Результаты квантово-химических расчетов согласуются с представлениями о том, что введение в молекулу спирта атомов фтора значительно снижает энергетические барьеры и облегчает протекание реакции за счет большей поляризации связи О-Н и образование более прочных ассоциатов с ДМФА. Введение ароматического кольца также облегчает протекание реакции. Реакционная способность 1-пропанола значительно ниже за счет слабой поляризации связи О-Н. Расчетные и экспериментально найденные значения энергии активации близки, что указывает на большую вероятность предположенного механизма (табл 8)

Таблица 8

Экспериментально найденные и рассчитанные значения энергий активации реакции спиртов с ПФАХС

Значение	Бутанол-1	Циклогексанол	ПФС-1	Бензиловый спирт
E_a , ккал/моль	31,0	33,0	25,4	28,5
E_a (расч), ккал/моль	37,0	41,5	21,9	25,3

В таблице 9 представлено изменение зарядов на атомах участвующих в образовании промежуточного комплекса. При переходе от пропанола-1 к ПФС-1 положительный заряд на атоме водорода гидроксильной группы возрастает, что ведет к удлинению связи Н – О и увеличению подвижности протона. Одновременно при переходе от пропанола-1 к ПФС-1 увеличивается электронная плотность на атоме хлора в ПФАХС, что ведет к облечению ассоциации протона гидроксильной группы и атома хлора, что в свою очередь облегчает перенос протона и образование молекулы хлористого водорода. При переходе от пропанола-1 к бензиловому спирту наблюдается аналогичный эффект.

Таблица 9.

Изменение зарядов на атомах участвующих в образовании переходного состояния

Комплекс		Величина заряда			Длина связи, Å		
		-C- -CH ₂ группы ПФАХС	-O- спирта	-H НО- группы спирта	-Cl в ПФАХС	O-H в спирте	-S-Cl в ПФАХС
с пропанолом- 1	Исходный	-0,004	-0,330	+0,197	-0,361	0,9637	2,0111
	в комплексе	-0,007	-0,363	+0,223	-0,393	0,9678	2,0237
с ПФС-1	Исходный	-0,004	-0,296	+0,200	-0,361	0,9674	2,0111
	В комплексе	-0,005	-0,332	+0,245	-0,398	0,9805	2,0286
с бензиловым спиртом	Исходный	-0,004	-0,325	+0,197	-0,361	0,9641	2,0111
	В комплексе	-0,005	-0,380	+0,235	-0,398	0,9825	2,0285

На рисунке 1 представлена зависимость константы скорости реакции от величины заряда на протоне НО-группы спирта. Из рисунка видно, что константа скорости линейно возрастает с увеличением величины положительного заряда на протоне спирта, что подтверждает утверждение о том, что с увеличением кислотности спирта его реакционная способность возрастает.

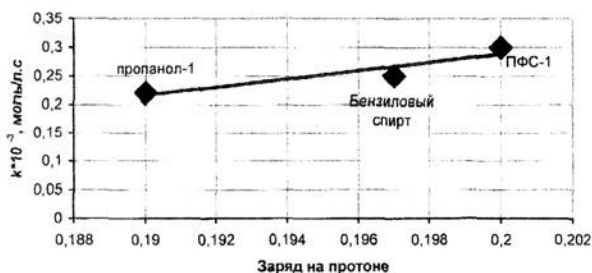


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции при $T = 30^{\circ}\text{C}$ от величины заряда на протоне гидроксильной группы спирта.

На основании кинетических исследований и квантово-химических расчетов и можно сделать вывод, что реакция ПФАХС со спиртами вероятно идет по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения хлорсульфитной группы на алкокси-анион. Введение электроноакцепторных атомов фтора в алифатические спирты и электроноакцепторных заместителей в ароматическое кольцо

бензилового спирта повышает скорость реакции и снижает энергию активации. Таким образом, с увеличением кислотности реакционная способность спиртов возрастает.

6. Пути практического применения простых полифторированных эфиров

Наибольший интерес представляют полифторалкилциклогексильные и полифторалкилбензиловые эфиры. В последнее время эти вещества привлекают все больше внимания как исходные соединения для синтеза веществ, проявляющих биологическую активность. Была проведена оценка биологической активности синтезированных полифторированных эфиров в программе Pass. По результатам расчетов полифторалкилбензиловые, полифторалкилциклогексильные и полифторалкиловые эфиры можно рекомендовать для дальнейших исследований в качестве местных анестетиков, фунгицидов и ингибиторов синтеза стероидов.

Предлагается использование реакции ПФАХС с олигодиолами с целью получения модифицированных олигомеров, которые могут применяться как добавки к полимерным композициям для придания им повышенной влаго-, масло- и бензостойкости, и одновременно выполнять роль пластификаторов и диспергаторов. Нами модифицированием изопрен-бутадиенового гидроксилсодержащего олигомера полифторалкилхлорсульфитом, в присутствии диметилформамида, получен олигомер структуры $R_F-CH_2O-(CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2)_x-(CH_2-CH=CH-CH_2)_y-OCH_2R_F$, где $R_F = HCF_2CF_2$, $H(CF_2CF_2)_2$, $H(CF_2CF_2)_3$, молекулярная масса 3200-3700. Наличие в олигомере кратных связей позволяет вводить в его структуру функциональные группы (хлор, перокси-группа и др.). Возможно также введение полифторалкильных групп в молекулу поливинилового спирта. На этих примерах показана возможность модифицирования гидроксилсодержащих полимеров и олигомеров.

Полифторалкиловые эфиры предлагается использовать в качестве растворителей, присадок к машинным маслам для снижения коэффициента трения. Диполифторалкиловые эфиры рекомендуются в качестве полупродуктов для получения перфторированных эфиров. Эфиры с большой молекулярной массой могут применяться как компрессионные, моторные и вакуумные масла.

Выводы

- 1 Изучены закономерности бимолекулярного нуклеофильного замещения хлорсульфитной группы в полифторалкилхлорсульфитах на алкокси-, циклоалкокси-, бензилалкокси-группу. На этой основе разработан синтез алифатических, алициклических и жирноароматических полифторированных эфиров с выходом не менее 95 %
- 2 Установлено, что замещение хлорсульфитной группы в ПФАХС протекает через шестичленный комплекс, включающий молекулу ПФАХС и спирт, ассоциированный с катализатором – ДМФА, энергия активации образования и распада которого определяет протекание реакции
- 3 Показано, что циклогексанол в отличие вторичных алифатических спиртов (реакция не идет) вступает в реакцию замещения с ПФАХС с образованием полифторалкилциклогексильных эфиров с выходом до 82 %, что объясняется доступностью HO-группы расположенной экваториально
- 4 Получены полифторалкилбензиловые эфиры реакцией бензиловых спиртов с ПФАХС. Исследовано влияние природы заместителя в ароматическом кольце на реакционную способность бензиловых спиртов и показано, что электроноакцепторные заместители (NO_2 , Cl) повышают реакционную способность
- 5 На основании кинетических исследований и квантово-химических расчетов изученные спирты располагаются по реакционной способности в реакциях с полифторалкилхлорсульфитами, убывающей в ряду $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{m-NO}_2\text{PhCH}_2\text{OH} > \text{PhCH}_2\text{OH} > \text{p-CH}_3\text{OPhCH}_2\text{OH} > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH} > \text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$
- 6 Получены полифторалкиловые эфиры на основе диэтиленгликоля и изопрен-бутадиенового олигомера с концевыми гидроксильными группами. Показана возможность введения полифторалкильных групп в поливиниловый спирт
- 7 Проведена оценка путей практического применения синтезированных соединений. Предлагается испытание полифторалкилциклогексильных и полифторалкилбензиловых эфиров как фунгицидов, местных анестетиков, ингибиторов образования стероидов, полифторалкилированные изопрен-бутадиеновые олигомеры рекомендуются использовать в качестве компонентов полимерных композиций для повышения их износостойкости и грязеотталкивающих свойств

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

- 1 Особенности разложения полифторалкилхлорсульфитов в присутствии однохлористой меди / А И Рахимов, А В Налесная, Р В Фисечко, О В Вострикова // Журнал общей химии – 2006 – Т 76, вып 3 – С 523
- 2 Полифторалкилирование и свойства гидроксилсодержащих олигомеров и полимеров / А И Рахимов, Р В Фисечко, А В Налесная, Ю В Шаталин // Современные проблемы науки о полимерах тез докл II Санкт-Петерб конф молодых ученых, 31 янв -2 февр 2006г / Ин-т высокомолек соединений РАН и др -СПб , 2006 -Ч 2 -С 29
- 3 Синтез полифторалкиловых эфиров на основе полифторалкилхлорсульфитов / А И Рахимов, Р В Фисечко, А В Налесная, О В Вострикова // VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии, г Казань, 22–26 июня 2005 г тез докл / Ин-т орг и физ химии им А Е Арбузова КазНЦ РАН [и др] – Казань, 2005 – С 88
- 4 Каталитический синтез полифторалкилхлорсульфитов и каталитические реакции с их участием / А И Рахимов, А В Налесная, Р В Фисечко, Р Г Федунев, Н А Сторожакова, А С Бабушкин // Химия фтора (F–2006) сб тез 7 всерос конф , г Москва, 5–9 июня 2006 г / РАН, Ин-т элементоорганических соединений им А Н Несмеянова [и др] – М , 2006 – С 235
- 5 Синтез реакционноспособных олигомеров на основе изопрен–бутадиеновых олигомеров с полифторалкокси группами / А И Рахимов, Р В Фисечко, А В Налесная, Н А Сторожакова //Олигомеры-2005 тез докл 9 междунар конф по физикохимии олигомеров, г Одесса, 13–16 сент 2005 г / Ин-т проблем химической физики РАН [и др] – М , Черноголовка, Одесса, 2005 – С 64
- 6 Синтез диполифторалкилсодержащих олигомеров с трет–бутилпероксизопрендисновыми фрагментами / А И Рахимов, Р В Фисечко А В Налесная, Н А Сторожакова // Нефтехимия-2005 матер VII междунар конф по интенсификации нефтехимических процессов / ОАО «Нижнекамскнефтехим» [и др] – Нижнекамск, 2005 – С 46
- 7 Рахимов, А И Фторсодержащие изопрен-бутадиеновые олигомеры / А И Рахимов, Р В Фисечко, Н А Налесная // Композиты XXI века докл междунар симпозиума Вост -Азиат стран по полимерным композ матер и передовым технологиям, г Саратов, 20–22 сент 2005 г / СГТУ – Саратов, 2005 – С 57-58
- 8 Синтез и свойства полифторалкилпроизводных на основе гидроксил-хлорсодержащих олигомеров и полимеров / А И Рахимов, Р В Фисечко, А В Налесная, Е В Шурубцова, Ю В Шаталин // Научно-технологические проблемы химии – 2006 тез докл XI Междунар науч -техн конф , 16-20 октября 2006 г / Самар гос тех ун-т и др -Самара, 2006 -Т II -С 15-16
- 9 Модификация литьевых композиций на основе олигомерных каучуков отходами производства поликапроамида / Р В Фисечко, В П Медведев, Н А Сторожакова, А И Рахимов // Изв ВолгГТУ Сер Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов межвуз сб науч статей -2005 -Вып 2, № 1 -С 78-81

Подписано в печать 25 07 2007 г Заказ № 669 Тираж 100 экз Печ л 1,0
Формат 60 x 84 1/16 Бумага офсетная Печать офсетная

Типография РПК «Политехник»
Волгоградского государственного технического университета
400131, г Волгоград, ул Советская, 35

