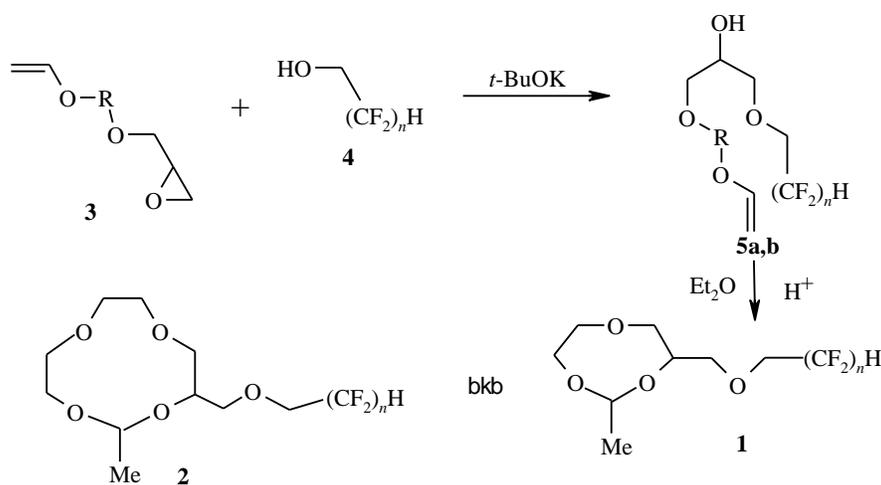


РЕАКЦИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭПОКСИЭФИРОВ
С ПОЛИФТОРАЛКАНОЛАМИ: ПРОСТОЙ ПУТЬ
К ФТОРСОДЕРЖАЩИМ ЦИКЛИЧЕСКИМ ПОЛИЭФИРАМ

Ключевые слова: виниловые эпоксиэфиры, полифторалканола, 1,3,6,9-тетраоксациклоундеканы, 1,3,6-триоксоканы, циклизация.

Макрогетероциклические соединения, включая макроциклические полиэферы, широко используются в органическом синтезе и в практике и, по-прежнему, вызывают огромный интерес [1–6]. Циклические полиэферы, ковалентно связанные с фторуглеродной цепью, привлекли внимание исследователей в качестве мембранных компонентов, обеспечивающих "полный" термоконтроль фазовых переходов в композиционных мембранах [5, 6]. В основе большинства известных методов получения макрогетероциклов лежат реакции конденсации [1–4].



5 a R = (CH₂)₂, **b** R = (CH₂)₂O(CH₂)₂; n = 4

Нами предлагается простой и оригинальный путь синтеза кислород-содержащих макроциклов, в том числе с полифторалкильными заместителями, например, ранее неизвестных 2-метил-4-[(полифторалкокси)метил]-1,3,6-триоксоканов (**1**) и 2-метил-4-[(полифторалкокси)метил]-1,3,6,9-тетраоксациклоундеканов (**2**), исходя из доступных (ω-винилокси)алкокси-метилоксиранов (**3**) [R = (CH₂)_n, n ≥ 2; (CH₂)₂O(CH₂)₂ и т. п.] [7] и полифторалканола **4** [8], – последовательными реакциями нуклеофильного (с раскрытием оксиранового цикла под действием алкоксид-аниона) и электрофильного (катализируемой трифторуксусной кислотой внутримолекулярной циклизацией образующегося 3-[ω-(винилокси)алкокси]-1-(полифторалкокси)-2-пропанола (**5**) с участием винилоксигруппы) присоединения.

Возможности предлагаемого подхода к синтезу макроциклических полиэфиров с фторуглеродными заместителями не лимитируются приведенными примерами. Очевидно, что вовлечение в эту реакцию других сочетаний соединений **3** и **4** позволяет варьировать как длину фторуглеродной цепи, так и размер гетероцикла, обеспечивая простой выход на новые семейства 1,3,6-триоксоканов, 1,3,6-триоксонанов, 1,3,6-триоксеканов, 1,3,6,9-тетраоксациклоундеканов и т. д.

3-[2-(Винилокси)этокси]-1-[(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)окси]-2-пропанол (**5a**). К эквимольной смеси 14.4 г 2-[2-(винилокси)этокси]метилоксирана и 23.2 г 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-1-пентанола при перемешивании добавляют 1.13 г (3 мас%) *t*-BuOK (самонагревание от 21 до 35 °С), нагревают 7 ч при 75–80 °С и перегоняют (без предварительной обработки реакционной массы). Выделяют (из 36.3 г) 27.64 г (76%) соединения **5a**, т. кип. 125–126 °С (1.5 мм рт. ст.), *n*_D²⁰ 1.3922. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1050–1200 (C–F, C–O), 1630 (C=C), 3450 (O–H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., *J* (Гц): 6.47 (1H, к, ³*J*_{trans} = 14.3, ³*J*_{cis} = 6.8, OCH=); 6.20, 6.07 и 5.94 (1H, т. т., *J* = 52.0, 5.5, HCF₂); 4.21 и 4.17 (1H, д. д., ³*J*_{trans} = 14.3, ²*J* = 2.2, CH₂=); 4.02 и 4.01 (1H, д. д., ³*J*_{cis} = 6.8, ²*J* = 2.2, CH₂=); 3.96, 3.72, 3.67 и 3.55 (9H, все м, 4OCH₂, CHO); 3.83 (2H, м, OCH₂CF₂); 2.96 (1H, д, *J* = 4.8, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 151.84 (OCH=); 118.22 т, 115.67 т, 112.50 т (2-CF₂); 110.43 т, 107.91 т, 105.39 т

(5-CF₂); 87.10 (CH₂=); 74.06, 72.24, 70.07, 69.62, 67.44 (4 OCH₂, OCH); 68.39 т (OCH₂CF₂). Найдено, %: С 37.96; Н 4.38; F 39.86. C₁₂H₁₆F₈O₄. Вычислено, %: С 38.31; Н 4.29; F 40.40.

2-Метил-4-[(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)окси]метил-1,3,6-триоксокан (1). К раст-вору 2.18 г соединения **5a** в 50 мл диэтилового эфира добавляют 0.0218 г (1 мас%) CF₃CO₂H, перемешивают 9 ч при 33–34 °С, удаляют растворитель на ротормном испарителе. Продукт реакции (бесцветная прозрачная умеренно вязкая жидкость, n_D^{20} 1.3960) по ЯМР ¹H и ИК спектрам отвечает структуре соединения **1**. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1050–1200 (С–F, С–О), 2980 (Me); поглощение ОН и винилокси групп отсутствует. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.19, 6.06 и 5.93 (1H, т. м, HCF₂); 4.86 (1H, м, ОСНО); 3.96, 3.71–3.52 (11H, м, 5 OCH₂, OCH); 1.30 (3H, м, Me). Сигналы протонов ОН и винилокси групп отсутствуют. Найдено, %: С 37.94; Н 4.60; F 39.96. C₁₂H₁₆F₈O₄. Вычислено, %: С 38.31; Н 4.29; F 40.40.

15,15,16,16,17,17,18,18-Октафтор-3,6,9,13-тетраокса-1-октаден-11-ол (5b). К перемешиваемой смеси 3.76 г 2-[2-(2-(винилокси)этокси)этоксиметил]оксирана и 5.57 г 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-1-пентанола добавляют 0.28 г (3 мас%) *t*-BuOK (саморазогревание от 23 до 32 °С) и нагревают 5 ч при 75–80 °С. Перегонкой выделяют (из 7.8 г) 5.33 г (68%) соединения **5b**, т. кип. 165–166 °С (1.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4024. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1100–1200 (С–F, С–О); 1630, 1640 пл (С=C); 3450 (О–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.41 (1H, к, ОСН=); 6.16, 6.03 и 5.90 (1H, т. т, HCF₂); 4.14 и 4.10 (1H, д. д, CH₂=); 3.95 и 3.93 (1H, д. д, CH₂=); 3.94 (1H, м, СНО); 4.00–3.45 (14H, все м, 7 OCH₂); 3.11 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 151.54 (ОСН=); 115.35 (т. т, ОСН₂CF₂); 110.82, 110.11 (т. м, 2CF₂); 107.59 (т. т, CF₂H); 86.59 (CH₂=); 73.79, 71.96, 70.58, 70.44, 69.42, 69.33, 68.05 (т), 67.10 (ОСН₂, ОСН). Найдено, %: С 40.35; Н 5.26; F 35.07. C₁₄H₂₀F₈O₅. Вычислено, %: С 40.01; Н 4.80; F 36.16.

2-Метил-4-[(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)окси]метил-1,3,6,9-тетраоксациклоун-декан (2). К раствору 2.05 г соединения **5b** в 50 мл диэтилового эфира добавляют 0.0205 г (1 мас%) CF₃CO₂H, перемешивают 7 ч при 33–34 °С, удаляют растворитель на ротормном испарителе. Продукт реакции (бесцветная прозрачная умеренно вязкая жидкость, n_D^{20} 1.4068) по ЯМР ¹H и ИК спектрам отвечает структуре соединения **2** (смесь *d,l*- и *meso*-диастереомеров, ~1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1050–1200 (С–F, С–О), 2980 (Me); поглощение ОН и винилокси групп отсутствует. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.21, 6.08 и 5.95 (1H, т. м, HCF₂); 4.88 (1H, к, ОСНО); 3.97 (3H, м, ОСН₂CF₂, ОСН); 3.72, 3.60, 3.52 (12H, все м, 6 OCH₂); 1.30 (3H, д, Me). Сигналы протонов ОН и винилокси групп отсутствуют. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д., J (Гц): 115.65 (т. т, ¹J_{C-F} = 257.7, ²J = 30.6, ОСН₂CF₂); 111.13, 110.74 (т. кв., 2CF₂); 107.90 (т. т, ¹J_{C-F} = 253, ²J = 29.3, CF₂H); 100.54, 100.24 (с, ОСНО); 74.35, 73.91 (с, C⁴); 73.58, 73.47 (с, C¹¹); 71.09, 70.99, 70.89, 70.79, 70.64, 73.39, 72.28 (C^{7,8,10}); 64.37, 64.08 (с, C⁵); 64.22, 63.96 (с, ОСН₂); 68.38 (т, ²J_{C-F} = 25.9, ОСН₂CF₂); 20.37, 20.26 (с, Me). Найдено, %: С 40.73; Н 5.24; F 35.50. C₁₄H₂₀F₈O₅. Вычислено, %: С 40.01; Н 4.80; F 36.16.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. Д. Педерсен, Х. К. Френсдорф, *Успехи химии*, **42**, 492 (1973).
2. М. Г. Воронков, В. И. Кнутов, *Успехи химии*, **51**, 1484 (1982).
3. М. Хираока, *Краун-соединения*, Мир, Москва, 1986.
4. М. Г. Воронков, В. И. Кнутов, *Макрогетероциклы*, Новое в жизни, науке, технике. Химия, Знание, Москва, 1988.
5. S. Shinkai, S. Nakamura, S. Tachiki, O. Manabe, T. Kajiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3363 (1985).
6. S. Shinkai, K. Torigoe, O. Manabe, T. Kajiyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 933 (1986).
7. В. А. Трофимов, N. A. Nedolya, *Reviews on Heteroatom Chem. (Japan)*, **9**, 205 (1993).
8. А. А. Кролевец, *Химия алифатических фторсодержащих спиртов*, Итоги науки и техники. Органическая химия, ВИНТИ, Москва, 1985, **6**, 150.

Н. А. Недоля, В. П. Зиновьева, Н. И. Шляхтина,
А. И. Албанов, Л. Брандсма^a

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: nina@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 14.03.2002

^aUtrecht University,
3584 CH Utrecht, The Netherlands
e-mail: l.brandtsma@wxs.nl