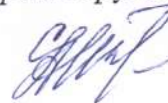


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастовского

Уральского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*



СЕМЕНОВА Анна Михайловна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ**

1.4.3. Органическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук,

доцент Пестов А. В.

Екатеринбург – 2023

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| Введение .....  | 4  |
| Глава 1. Аналитический обзор литературы.....  | 9  |
| 1.1. Синтез алифатических карбонатов.....   | 11 |
| 1.1.1. Фосгенирование спиртов .....   | 11 |
| 1.1.2. Окислительное карбонилирование метанола и этанола.....   | 11 |
| 1.1.3. Карбонилирование метилнитрита .....  | 12 |
| 1.1.4. Каталитический алкоголиз карбамида .....   | 13 |
| 1.1.5. Синтез диалкилкарбонатов из спиртов и CO <sub>2</sub> .....  | 13 |
| 1.1.6. Расщепление циклических карбонатов .....   | 14 |
| 1.1.7. Переэтерификация органических карбонатов.....  | 15 |
| 1.2. Синтез фторсодержащих диалкилкарбонатов.....   | 20 |
| 1.2.1. Фосгенирование фторсодержащих спиртов .....  | 20 |
| 1.2.2. Радикальное разложение трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)метана<br>.....   | 21 |
| 1.2.3. Взаимодействие CCl <sub>4</sub> с теломерным спиртом.....  | 21 |
| 1.2.4. Прямое фторирование диалкилкарбонатов .....  | 22 |
| 1.2.5. Ацилирование полифторэтанолов метил- или этилхлорформиатами в<br>присутствии пиридина .....  | 22 |
| 1.2.6. Взаимодействие гексахлорацетона с теломерным спиртом .....   | 23 |
| 1.2.7. Переэтерификация диалкилкарбонатов фторсодержащими спиртами.....   | 23 |
| 1.2.9. Переэтерификация тетраэтоксититана или тетрабутоксититана<br>2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 с последующей переэтерификацией<br>дифенилкарбонатом ..... | 24 |
| 1.3. Химические свойства нефторированных диалкилкарбонатов .....  | 25 |
| 1.3.1. Реакции ацилирования и алкилирования.....  | 25 |
| 1.3.1.1. Реакции с O-нуклеофилами.....  | 26 |
| 1.3.1.2. Реакции с N-нуклеофилами.....  | 29 |
| 1.3.1.3. Реакции с S-нуклеофилами .....   | 34 |
| 1.3.1.4. Реакции с C-нуклеофилами .....   | 35 |
| 1.4. Химические свойства фторсодержащих диалкилкарбонатов.....  | 37 |
| 1.4.1. Реакции с N-нуклеофилами.....  | 37 |
| Глава 2. Результаты и обсуждение.....   | 41 |
| 2.1. Синтез фторсодержащих диалкилкарбонатов.....   | 41 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.1.1. Получение фторсодержащих диалкилкарбонатов реакцией<br>переэтерификации .....  | 41  |
| 2.1.2. Получение фторсодержащих диалкилкарбонатов реакцией<br>последовательной переэтерификации алкоксидов титана(IV) ..... | 48  |
| 2.2. Реакционная способность диалкилкарбонатов .....  | 53  |
| 2.2.1. Взаимодействие с первичными и вторичными аминами .....   | 53  |
| 2.2.2. Взаимодействие с полимерными аминами .....   | 57  |
| 2.2.3. Взаимодействие с аминспиртами .....  | 63  |
| 2.2.4. Взаимодействие с фенолом и <i>пара</i> -амилфенолом .....  | 64  |
| 2.2.5. Взаимодействие с полимерным спиртом .....  | 65  |
| 2.3. Способность синтезированных фторсодержащих карбаматов к отверждению<br>эпоксидной смолы ЭД-20 .....                    | 68  |
| Глава 3. Экспериментальная часть .....  | 72  |
| Заключение .....  | 95  |
| Перечень условных обозначений и сокращений .....  | 96  |
| Список литературы .....   | 98  |
| Приложение. Акт внедрения .....   | 118 |

## Введение

### Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Органические диалкилкарбонаты являются важными органическими соединениями с маркировкой «зеленые химические вещества» из-за их умеренной токсичности и биоразлагаемости. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам органические диалкилкарбонаты находят широкое применение в качестве присадок к топливу, растворителей и промежуточных продуктов реакции (алкилирующие и карбонилирующие агенты), а также активно используются для получения пестицидов, полиуретанов и косметических средств.

Фторсодержащие эфиры угольной кислоты – фторированные диалкилкарбонаты являются малоизученными соединениями и представляют интерес, поскольку введение фторсодержащих заместителей способствует изменению физико-химических свойств органических диалкилкарбонатов. С прикладной точки зрения фторсодержащие диалкилкарбонаты являются перспективными компонентами для создания растворов электролитов химических источников тока с улучшенными характеристиками. Добавление фторсодержащих диалкилкарбонатов к нефторированным диалкилкарбонатам повышает термическую и электрохимическую стабильность раствора электролита. Кроме того, растворы электролитов, содержащие фторированные диалкилкарбонаты проявляют более низкую реакционную способность с металлическим литием и  $LiC_6$ , тем самым способствуют меньшему разложению растворов электролитов, чем исходные растворы без соединения фтора. Полифторированные диалкилкарбонаты также являются ценными высокорекреационноспособными реагентами для получения ряда производных угольной кислоты, например, карбаматов и поликарбонатов.

Известные способы получения фторсодержащих диалкилкарбонатов ограничены методами прямого фторирования, использованием фосгена, его производных и гексахлорацетона. Однако все эти методы имеют существенные недостатки и сопряжены с взрывоопасностью и токсичностью. Ограниченные возможности получения полифторированных диалкилкарбонатов делают данный класс соединений труднодоступным для широкого исследования и практического использования. В связи с чем разработка новых экологически безопасных подходов к синтезу фторсодержащих диалкилкарбонатов является актуальной задачей.

Реакции, в которые способны вступать полифторированные диалкилкарбонаты, описаны лишь в единичных публикациях, что демонстрирует необходимость более глубокого исследования их синтетического потенциала для получения различных классов веществ.

**Целью работы** является разработка новых методов синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов и выявление особенностей их реакционной способности в реакциях с N- и O-нуклеофилами, на примере аминов и спиртов.

Для достижения заданной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка метода синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов путем прямой переэтерификации диалкилкарбонатов фторсодержащими спиртами;
2. Разработка метода синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов путем последовательных реакций переэтерификации алкоксидов титана(IV) фторсодержащими спиртами и дифенилкарбонатом;
3. Исследование реакционной способности фторсодержащих диалкилкарбонатов и продуктов их взаимодействия с аминами и спиртами, в том числе полимерной природы.

**Научная новизна и теоретическая значимость исследования.** Разработан новый метод синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов на основе реакции переэтерификации диалкилкарбонатов фторсодержащими спиртами в присутствии основного катализатора. Выявлены основания, обеспечивающие наибольшую конверсию и высокую селективность образования несимметричного продукта переэтерификации.

Разработан новый метод синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов на основе последовательных реакций переэтерификации: сначала алкоксидов титана(IV) фторсодержащими спиртами, затем полученных *in situ* смешанных алкоксидов титана(IV) дифенилкарбонатом. Показано, что реакционная способность фторсодержащих спиртов в реакции переэтерификации с алкоксидами титана(IV) возрастает в ряду: 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 < 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанол-1 < 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанол-1, при этом реакционная способность алкоксидов титана(IV) уменьшается в ряду: тетраизопропоксититан > тетраэтоксититан > тетрабутоксититан.

Установлено, что фторсодержащие диалкилкарбонаты при взаимодействии с аминами демонстрируют высокую реакционную способность, которая возрастает в ряду: диалкилкарбонат < алкил(полифторалкил)карбонат < бис(полифторалкил)карбонат. Показана 100% селективность замещения фторсодержащего спирта в алкил(полифторалкил)карбонатах. Выявлена эффективность использования ациклических карбаматов на основе фторсодержащих спиртов в качестве новых отвердителей эпоксидных смол.

Разработан метод функционализации полиэтиленполиаминов и поли(4-винилфенола) с использованием диалкилкарбонатов, в том числе фторсодержащих. Показано, что степень карбалкоксилирования полиэтиленполиамина уменьшается с ростом длины углеводородного радикала в исходном диалкилкарбонате как в ряду фторсодержащих, так и в ряду нефторированных диалкилкарбонатов. Выявлено, что степень карбалкоксилирования поли(4-винил)фенола увеличивается с ростом длины углеводородного радикала в исходном нефторированном диалкилкарбонате, в то время как с ростом длины фторированных

диалкилкарбонатов степень карбалкоксилирования поли(4-винил)фенола уменьшается. Установлено, что синтезированные карбаматы полиэтиленполиаминов (как фторсодержащие, так и нефторированные) сохраняют способность к отверждению эпоксидных смол.

**Практическая значимость.** Разработаны препаративные методы синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов на основе реакции переэтерификации диалкилкарбонатов фторсодержащими спиртами в присутствии основного катализатора, а также путем последовательных реакций переэтерификации: сначала алкоксидов титана(IV) фторсодержащими спиртами, затем полученных *in situ* смешанных алкоксидов титана(IV) дифенилкарбонатом (one-pot синтез). Методы позволяют эффективно получать препаративные количества требуемых соединений с выходом до 95%, без использования колоночной хроматографии. Проведено масштабирование синтеза и наработаны опытные партии бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната в количестве > 30 кг.

Разработан препаративный метод функционализации полиэтиленполиаминов и поли(4-винилфенола) с использованием диалкилкарбонатов, в том числе фторсодержащих. Показано, что степень карбалкоксилирования достигает 89% в случае поли(4-винил)фенола и 87% – полиэтиленполиамина. Установлено, что карбаматы полиэтиленполиаминов сохраняют способность к отверждению эпоксидных смол в интервале температур 54–349 °С.

На основе фторсодержащих спиртов синтезированы ациклические карбаматы и установлена эффективность их использования в качестве новых отвердителей эпоксидных смол. Отверждение смолы ЭД-20 карбаматами осуществляется в интервале температур 66–183 °С.

Получен акт внедрения результатов настоящей кандидатской диссертации, демонстрирующий, что результаты диссертационной работы по разработке новых методов синтеза и препаративному получению фторсодержащих карбонатов являются своевременными и актуальными для развития отечественной промышленности, поскольку обеспечивают текущие возникающие потребности в специализированных малотоннажных органических компонентах.

**Методология и методы диссертационного исследования основаны** на анализе литературных источников и направленном органическом синтезе. Строение полученных соединений доказано с использованием комплексных методов физико-химического анализа (элементный анализ, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопия, ГХ-МС, РСА, термогравиметрические исследования с синхронным дифференциально-термическим анализом). Для анализа полученных соединений было использовано оборудование Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

**Степень достоверности результатов** обеспечена применением современного высокоточного оборудования и методик обработки результатов экспериментов, воспроизводимостью экспериментальных результатов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Подходы к получению полифторалкилсодержащих диалкилкарбонатов, а также производных поли(4-винил)фенола и полиэтиленполиаминов, содержащих в боковой цепи карбалкоксильную функциональную группу;
- Результаты, полученные при ацилировании аминов диалкилкарбонатами, в том числе фторсодержащими;
- Результаты использования ациклических карбаматов на основе фторсодержащих спиртов в качестве новых отвердителей эпоксидных смол.

**Личный вклад в работу** состоит в поиске и систематизации литературных данных по синтезу и реакционной способности диалкилкарбонатов, в том числе фторсодержащих. Проведены эксперименты по подбору оптимальных условий для синтеза целевых соединений, реализована наработка соединений для потребностей российского рынка в специализированных малотоннажных органических компонентах. Автор активно участвовал в подготовке публикаций и написании патентов, на основе материалов публикаций написана диссертационная работа.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации представлены на X молодежной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2017» (Санкт-Петербург, 2017), XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017), VII Международной ИЮПАК конференции по зеленой химии (Москва, 2017), XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2018), V молодежной школе-конференции «Современные аспекты химии» (Пермь, 2018), II Всероссийской школе-конференции «Байкальская школа – конференция по химии» (Иркутск, 2018), V Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2019), XX Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019), XXI Менделеевском съезде (Санкт-Петербург, 2019), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург, 2020), XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020), XXXI Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»

(Екатеринбург, 2021), II Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Вершины науки – покорять молодым» (Уфа, 2021).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН (темы АААА-А19-119012290116-9 и АААА-А19-119012490006-1) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и в международные базы цитирования WoS и Scopus, 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, получено 3 патента РФ.

**Структура и объем диссертационной работы.** Работа общим объемом 119 страниц состоит из трех основных глав: литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы, перечня условных обозначений и приложения. Работа содержит 189 ссылок на литературные источники, 35 таблиц, 53 схемы и 11 рисунков.

**Благодарность.** Автор выражает глубокую искреннюю благодарность и признательность научному руководителю работы – с.н.с., к.х.н., доценту Пестову Александру Викторовичу; а также вед.н.с., д.х.н. Горбуновой Татьяне Ивановне и рецензентам работы: вед.н.с. лаборатории АС, д.х.н. Груздеву Дмитрию Андреевичу, с.н.с. лаборатории ГС, к.х.н. Чижову Дмитрию Леонидовичу, вед.н.с. отдела химического материаловедения ИЕНиМ УрФУ, д.х.н. Коротаеву Владиславу Юрьевичу. Автор благодарит весь коллектив ИОС УрО РАН, в частности сотрудников лаборатории спектральных методов исследования (рук. ЦКП САОС, зав. лаб. к.х.н. Кодесс Михаил Исаакович), группу элементного анализа (рук. н.с. Щур Ирина Викторовна), группу газовой хроматографии и масс-спектрометрии (рук. с.н.с., к.х.н. Первова Марина Геннадьевна), группу молекулярной спектроскопии (рук. с.н.с., к.х.н. Корякова Ольга Васильевна), к.х.н. Слепухина Павла Александровича за проведение рентгеноструктурного анализа, сотрудников Технологической лаборатории (рук. с.н.с., к.т.н. Артемьев Григорий Андреевич), с.н.с., к.х.н. Бажина Дениса Назаровича и всех коллег из Лаборатории органических материалов за ценные советы, постоянное внимание, помощь в работе и поддержку.



## Глава 1. Аналитический обзор литературы

Диалкилкарбонаты (ДАК) привлекают внимание благодаря их многочисленному применению. Короткоцепочечные ДАК, в частности, диметилкарбонат (ДМК) и диэтилкарбонат (ДЭК) – бесцветные, прозрачные и легковоспламеняющиеся жидкости с приятным запахом, широко используются, например, в качестве растворителей, из-за их биоразлагаемости, низкой токсичности и низкой биоаккумуляции, а также отличной растворимости [1]. ДАК применяют вместо токсичных и канцерогенных соединений, таких как фосген, диметилсульфат и алкилгалогенид в реакциях карбонилирования и алкилирования [2–4]. Кроме того, ДМК и ДЭК широко используются в качестве сырья для производства агрохимикатов, фармацевтических препаратов, антиоксидантов, а также в качестве растворителей для покрытий, клеев и компонентов растворов электролитов в литий-ионных аккумуляторах [5–14]. Например, отчет ChexSystems Nexant в 2012 году [1] указывает на то, что в соответствии с конечным применением 51% ДМК применяется для производства поликарбоната, 24% – в качестве растворителя, 25% – для других применений.

В последнее время ДАК рассматривают как экологически безопасные присадки к топливу (вместо метил трет-бутилового эфира (МТБЭ)) [15,16].

Интересным промышленным применением ДМК является его использование при получении триптена (октановое число 108 [17], компонент трептила, трептил - жидкая антидетонационная присадка, используемая в авиационном топливе).

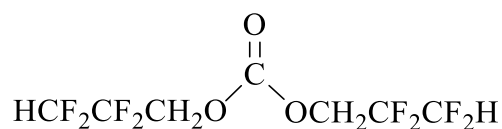
ДАК с длиной углеводородных заместителей > 2-х также важны. К примеру, практически значим бис(2-этилгексил)карбонат, который активно используют в производстве как косметических средств: массажный крем [18], антиперспирант [19], солнцезащитный лосьон [20], другие средства по уходу за кожей [21], в том числе после укусов комаров [22], так и в средствах по уходу за текстилем [23], а также как компонент композита на основе стекловолокон с высокой прочностью на растяжение [24,25] и в качестве экстракционного растворителя [26]. Кроме того, ДАК влияют на трибологические свойства пары Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V-сталь [27] – действуют как хорошая смазка для Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V по сравнению с традиционно используемыми спиртами [27].

Дидодецилкарбонат (ДДЦК) подходит в качестве смазки с высоким индексом вязкости (кинематическая вязкость составляет 3,43 мм<sup>2</sup> / с при 100 °С и 11,77 мм<sup>2</sup> / с при 40 °С с индексом вязкости 184) [28]. ДДЦК обладает лучшими противоизносными свойствами по сравнению с традиционным эфирным маслом диизооктилсебацата. Кроме того, наночастицы  $\gamma$ -циклодекстрина, модифицированные гексил-, октил- и додецилкарбонатами могут быть использованы для пролонгированной доставки лекарств [29].

ДАК на основе непредельных спиртов, например, аллилкарбонаты находят множество применений: в качестве мономеров при получении органических стекол [30], имеющих

превосходную оптическую прозрачность и пригодных для использования в контактных линзах [31], искусственного мрамора и гранита [32], а также при модификации других виниловых полимеров [33], как растворители, при производстве литиевых источников тока. Кроме того, диаллилкарбонаты являются ценными реагентами для органического синтеза [34–40]: используются в аллилировании Цуджи-Троста, для *in situ* генерирования таких нуклеофилов, как карбанионы [41], боронат- [42], фосфид-, амид- [43] и алкоксианионы [45–47].

Фторированные диалкилкарбонаты (ФДАК) находят применение в современных нанотехнологиях, химической промышленности, энергетике и особенно в электронике [48]. При этом ФДАК остаются малоизученными соединениями и могут представлять бóльший интерес, поскольку введение атомов фтора в молекулы органических соединений оказывает сильное влияние на их физико-химические свойства [49–54] и, нередко, улучшает их эксплуатационные характеристики, например, расширяет температурный диапазон использования. Наличие атомов фтора в ДАК обуславливает возможность их применения в качестве компонентов электролита в химических источниках тока [55–61], так как они расширяют окно электрохимической стабильности, обладают низкой вязкостью, по сравнению с углеводородными аналогами, что улучшает работу электролита при низких температурах [62–64]. Кроме того, замена атомов водорода на фтор в молекулах органических соединений обычно повышает устойчивость к электрохимическому окислению. ФДАК неограниченно смешиваются со смесями растворителей, состоящими из циклических и линейных карбонатов, таких как этиленкарбонат, пропиленкарбонат, ДМК, этилметилкарбонат и ДЭК. Поэтому ФДАК, например, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат **2.4a**,



был предложен в качестве компонента электролита в литий-ионных аккумуляторах [65–67].

Кроме того, ФДАК используются при получении поликарбонатов [68] и разнообразных производных, например, карбаматов [69,70], проявляющих высокую антибактериальную активность при сравнительно низкой токсичности [71], изоцианатов [72] и несимметричных алифатических мочевины [73].

Ниже рассмотрим известные основные методы получения ДАК, в том числе фторсодержащих.

## 1.1. Синтез алифатических карбонатов

### 1.1.1. Фосгенирование спиртов

Первые технологии получения ДМК **1.3a** были сопряжены с использованием метанола и фосгена, процесс осуществлялся в соответствии со схемой 1.1 [5,15,74–81].

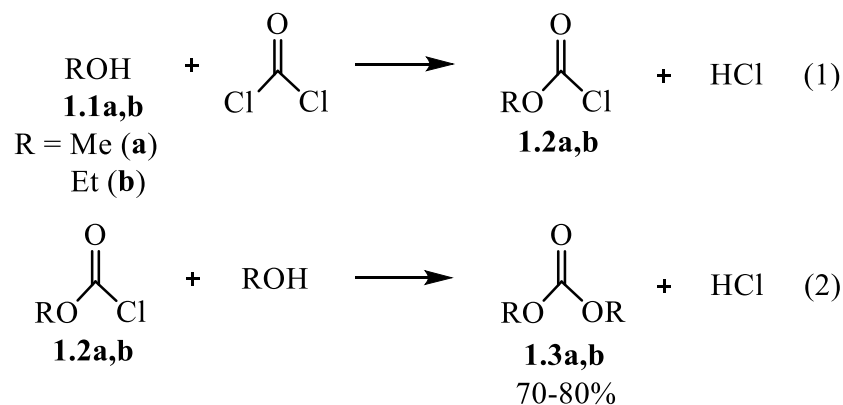


Схема 1.1

До 1980 года фосгенирование метанола и этанола через образование алкилхлорформиата **1.2a,b** в качестве промежуточного соединения (схема 1.1(1) и 1.1(2)). было единственным коммерческим процессом, доступным для производства ДМК **1.3a** и ДЭК **1.3b**. Процесс происходит в безводных растворителях, таких как толуол, дихлорметан или бензол. Реакция (1.1(1)) протекает довольно легко, тогда как реакция (1.1(2)) протекает медленнее и может быть ускорена с использованием акцептора кислоты, такого как третичный амин или неорганическое основание, например, NaOH [5]. Основным недостатком этого метода является использование в качестве реагента чрезвычайно опасного фосгена. Фосген разлагается в легких с образованием окиси углерода(IV) и соляной кислоты. Он тяжелее воздуха, поэтому облако пара остается на уровне земли и быстро распространяется. Фосген классифицируется как яд I класса опасности.

### 1.1.2. Окислительное карбонилирование метанола и этанола

С 1980-х годов реакция окислительного карбонилирования метанола заменила фосгенирование в качестве основного промышленного метода синтеза ДМК. Субстратами являются окись углерода (II) и метанол [5,76], которые могут быть изготовлены в огромных количествах. Данный метод получения ДМК, разработанный компанией Enichem (Италия) [15,77,82], на настоящий момент является наиболее изученным. Окси-карбонилирование метанола является окислительно-восстановительным двухстадийным процессом [5]. По упрощенной схеме реакция протекает через окисление CuCl кислородом до метоксихлорида меди (схема 1.2 (1)), который затем восстанавливается окисью углерода до ДМК **1.3a** (схема 1.2 (2)). Реакция осуществляется путем подачи одновременно метанола, окиси углерода и кислорода к взвеси катализатора в смеси воды, спирта и ДМК [15].

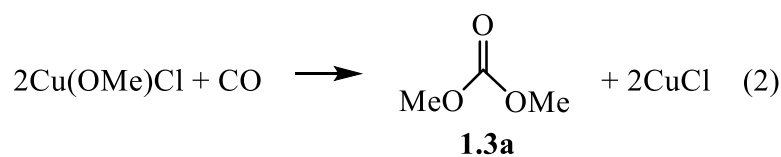
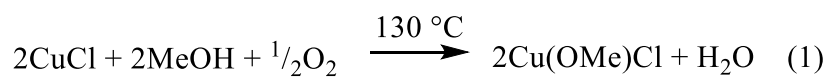
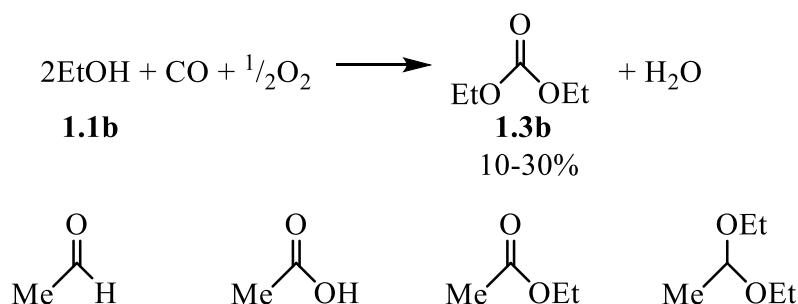


Схема 1.2

Условиями для данного процесса являются: использование эвтектической смеси  $\text{CuCl} / \text{KCl}$  в качестве катализатора в сочетании с техникой перепада давления и введение высококипящих соразтворителей / лигандов в реакционную смесь. Первое промышленное предприятие, основанное на разработанной технологии введено в эксплуатацию в 1983 г. [77,83,84]. В настоящее время общая установленная мощность этого процесса по всему миру достигает 70 тыс. тонн в год [5].

Окислительное карбонилирование этанола проходит на смешанном катализаторе  $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2/\text{NaOH}/\text{C}_{\text{акт}}$ . Однако процесс происходит только при использовании избытка  $\text{CO}$  [76]. Взаимодействие осуществляется в соответствии со схемой 1.3.



Побочные продукты

Схема 1.3

Синтез проводят в газовой фазе, поскольку это является более привлекательным из-за устранения недостатков жидкофазного процесса, таких как вызванная галогенидами коррозия и трудности отделения катализатора от продукта. Температура процесса около 200 °С и давление 20 атм. Помимо целевого карбоната происходит образование побочных продуктов: ацетальдегида, уксусной кислоты, этилацетата и 1,1-диэтоксиэтана.

### 1.1.3. Карбонилирование метилнитрита

Установка производства ДМК на основе технологии карбонилирования метилнитрита введена в эксплуатацию с пропускной способностью около 6 тыс. тонн в год [5,15,76,80]. Процесс происходит в две стадии в газовой фазе: на первой метанол реагирует при температуре около 50 °С с оксидами азота и кислородом с получением метилнитрита и воды, без катализатора, по реакциям (1 и 2, схема 1.4), в которых участвует  $\text{N}_2\text{O}_3$ . На второй стадии метилнитрит реагирует

с окисью углерода с образованием ДМК при 100–120 °С и 0,5–1 МПа. Реакция (3) катализируется галогенидными комплексами палладия(II), ДМК образуется с высокой селективностью (90–95%). Добавление сокатализатора, такого как хлорид меди, требуется, чтобы избежать восстановления палладия(II) до палладия(0), поскольку последний катализирует образование диметилноксалата.

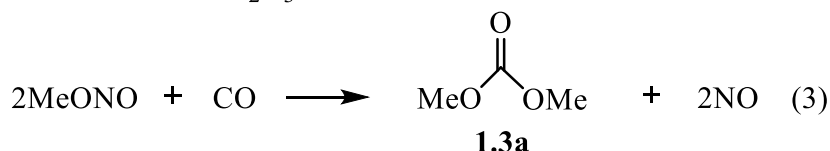
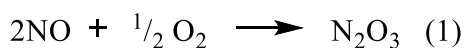


Схема 1.4

На выходе из реактора карбонилирования присутствует некоторое количество метилхлорформиата. Выход ДМК в статьях не приведен.

#### 1.1.4. Каталитический алкоголиз карбамида

Синтез диалкилкарбоната с выходами 60–70% может быть также осуществлен взаимодействием алифатического спирта с мочевиной (схема 1.5) с применением процесса каталитической перегонки [5,15,74,84–86]. Данный метод позволяет одинаково эффективно получать как ДМК **1.3a**, так и ДЭК **1.3b**. Будучи связанным с синтезом карбамида, метод дешев и экологичен. Повышение выхода ДМК обеспечивается за счет добавления различных основных катализаторов: карбоната калия, метилата натрия, оксида кальция и магния. Наиболее же удачными катализаторами для синтеза ДЭК оказались оксиды цинка [84]. Аммиак, образующийся в обеих реакциях, должен быть удален, чтобы сдвинуть равновесие в сторону продукта, поскольку нуклеофильность аммиака значительно выше, чем метанола и этанола [86].

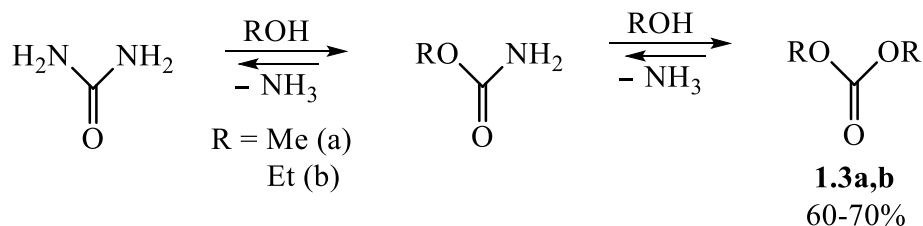


Схема 1.5

#### 1.1.5. Синтез диалкилкарбонатов из спиртов и CO<sub>2</sub>

Преобразование углекислого газа в полезные промышленные соединения в последнее время вызывает большой интерес, что связано с проблемой его утилизации. Прямой синтез карбонатов из спиртов и диоксида углерода, изучаемый с 1980-х, соответствует этому подходу.

В частности, каталитический синтез ДМК из диоксида углерода и метанола в настоящее время интенсивно изучается [5,76,83,87,88] (схема 1.6).

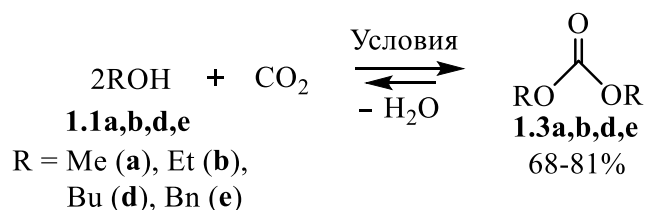


Схема 1.6

Chen X. и соавторы использовали в качестве катализатора смесь тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim] BF<sub>4</sub>) и метоксида натрия [83]. В условиях реакции 4 МПа, 5 ч и 150 °С, выход диметилкарбоната составил 68%.

Авторы [76,85,89] сообщили об использовании в качестве катализатора MgO, CaO, комплексов кобальта. Авторами статьи [5] ДМК получен при 140–190 °С и 5 МПа в присутствии диоксида циркония (ZrO<sub>2</sub>) с очень высокой (около 100%) селективностью метанола по ДМК [5].

В целом, для синтеза ДАК из спиртов и углекислого газа, исследован широкий ряд катализаторов, таких как металлоорганические соединения [90], тетраалкоксиды металлов [76], карбонат калия, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> [92], ZrO<sub>2</sub> [93], CeO<sub>2</sub> [94], CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [95], H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ZrO<sub>2</sub> [96], H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-ZrO<sub>4</sub> [97], H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [76] и Cu-Ni/VSO [98].

Недостатком прямого синтеза диалкилкарбонатов из спиртов и CO<sub>2</sub> является гидролиз ДМК, вызванный образующейся водой в процессе реакции. Присутствие воды легко смещает равновесие в сторону реагентов. Использование осушителей, таких как молекулярные сита 3А [99], 2,2-диметоксипропан [100,101] и CaCl<sub>2</sub> [74] оказалось неэффективным. Более успешным методом удаления воды оказалось добавление окиси этилена или пропилена [76]. Окись этилена или пропилена реагирует с углекислым газом с образованием циклического карбоната, который после разделения подвергается переэтерификации метанолом с получением ДМК и соответствующего гликоля.

### 1.1.6. Расщепление циклических карбонатов

В 2006 году разработан и внедрен одnoreакторный метод синтеза ДМК **1.3a** посредством расщепления циклических карбонатов метанолом (схема 1.7) [78]. Побочным продуктом является практически полезный пропиленгликоль [78].

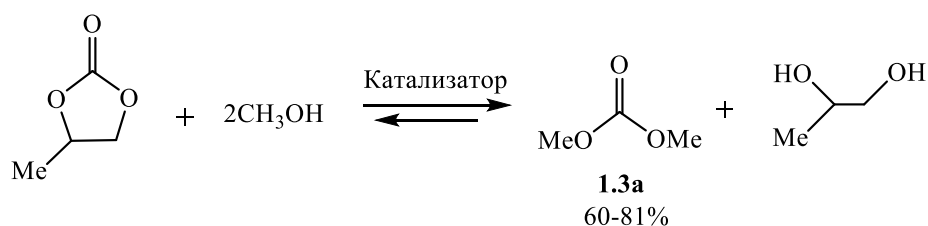


Схема 1.7

Различные катализаторы были исследованы (схема 1.7). Среди гомогенных катализаторов наиболее эффективным оказался гидроксид 1-бутил-4-азо-1-азониабисцикло[2.2.2]октана, в результате реакции был получен ДМК с выходом 81% [102,103].

Zheng H. и соавторы использовали  $\text{CeO}_2$  в качестве катализатора [104].

Среди гетерогенных составных металлооксидных катализаторов наиболее эффективным оказался  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [105], приготовленный методом соосаждения и примененный в ректификационной колонне для синтеза ДМК. Выявлено, что этот катализатор имеет наиболее сильные основные центры и слабые кислотные центры, демонстрируя наилучшие каталитические характеристики. Более того, катализатор  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  оставался стабильным и сохранял активность после 14-кратной рециркуляции.

Очень активным гетерогенным неоксидным катализатором является Fe-Zn двойной металл цианид, полученный из  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  [78] – для синтеза ряда диалкилкарбонатов с высоким выходом путем переэтерификации пропиленкарбоната со спиртами (схема 1.7). При этом катализатор можно рециркулировать без значительной потери активности.

В обзоре [84] подробно рассмотрены существующие методы (в том числе промышленные) для синтеза ДМК **1.3a**.

В РФ нефтехимическим комплексом Татарстана освоено производство только ДМК по схеме, схожей со схемой 1.7. Другие представители класса ДАК в РФ не производятся и поставляются только зарубежными компаниями.

### 1.1.7. Переэтерификация органических карбонатов

В работе [106] представлен синтез несимметричных и симметричных органических карбонатов, полученных реакцией переэтерификации ДМК различными алифатическими, непредельными, циклическими и ароматическими спиртами (схема 1.8): Катализаторами реакции переэтерификации являются основания.

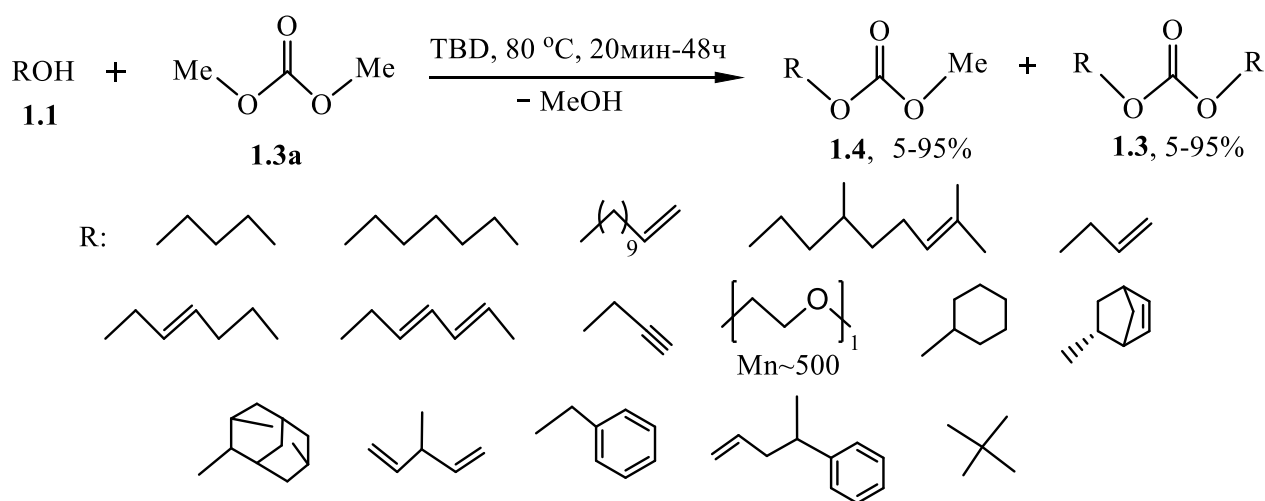


Схема 1.8

Соотношение реагентов ДМК/РОН различно в зависимости от целевых ДАК: несимметричных или симметричных. Так, соотношение ДМК/РОН, для максимального выхода несимметричных ДАК составило 5:1, для симметричных ДАК = 1:2.1. Селективность образования целевых ДАК, как несимметричных, так и симметричных, составила 91–99%, конверсия спирта в ДАК составила 80–99%. Все реакции проводили при атмосферном давлении при температуре 80 °С.

В работе [107] изучено влияние различных оснований на реакцию бутанола-1 с ДМК в мольном соотношении 1:5 в присутствии основания при комнатной температуре. Результаты этих экспериментов суммированы в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Результаты использования различных оснований в реакции переэтерификации ДМК бутанолом-1, при соотношении бутанол-1/ДМК = 1:5, реакцию проводили при комнатной температуре

| №  | Основание                      | Количество основания по отношению к спирту | Время, мин | Конверсия/ селективность, % (по данным ГХ) |
|----|--------------------------------|--|------------|--|
| 1  | –                              | –  | 60         | –  |
| 2  | NaOH                           | 0.2  | 30         | 68/98                                      |
| 3  | KOH                            | 0.2  | 15         | 90/100                                     |
| 4  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0.2  | 35         | 48/95                                      |
| 5  | Et <sub>3</sub> N              | 0.2  | 40         | 52/98                                      |
| 6  | KO <i>t</i> -Bu                | 0.2  | 10         | 92/100                                     |
| 7  | KO <i>t</i> -Bu                | 0.1  | 15         | 90/100                                     |
| 8  | KO <i>t</i> -Bu                | 0.3  | 8          | 94/100                                     |
| 9  | KO <i>t</i> -Bu                | 0.5  | 5          | 97/100                                     |
| 10 | TBD <sup>a</sup>               | 0.1  | 60         | 99/97                                      |

<sup>a</sup>реакцию проводили при 80 °С

В контрольном холостом эксперименте в отсутствие основания реакция не протекала. Среди различных оснований KO*t*-Bu и KOH оказались наиболее эффективными катализаторами. Другие выбранные основания, такие как NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Et<sub>3</sub>N также оказались весьма эффективными, но требующими более длительного времени реакции. Авторы [107] сравнили время, необходимое для полного протекания реакции, и пришли к выводу, что реакция протекает быстрее с более сильными основаниями. В работе использовали избыток ДМК (в пять раз больше, чем спирта). Также провели реакцию бутанола-1 с ДМК (мольное соотношение 1:5), варьируя количество катализатора KO*t*-Bu от 0,1 до 0,5 экв. при других аналогичных экспериментальных условиях. Более высокое количество катализатора сокращало время



реакции, тогда как меньшие количества основания увеличивали время реакции, но не сильно влияли на степень переэтерификации.

Исследована реакция переэтерификации ДМК различными алифатическими, ароматическими и циклическими спиртами. В оптимизированных условиях реакции, например, спирт (1 экв.),  $\text{KOt-Bu}$  (0,2 экв.) и ДМК (5 экв.) при комнатной температуре, конверсия исследованных спиртов в смешанный алкилметилкарбонат составила 80–99%, селективность 90–99%, выход 75–95%. Авторы предположили, что первым шагом является образование алкоксид-иона (RO-). Затем алкоксид-ион атакует карбонильный углерод ДМК и приводит к образованию алкилметилкарбоната и метанола. Сильные основания облегчают отщепление протона от спирта с образованием алкоксид-иона и, следовательно, увеличивают скорость реакции [107].

Авторы работы [107] получили симметричные дибutilкарбонат (ДБК) (выход 75%), дибензилкарбонат (выход 78%) и диаллилкарбонат (выход 65%) в присутствии гидроксида натрия в качестве основания. При этом авторы отметили, что равновесие реакции может быть смещено в сторону продукта, не используя избыток ДМК. Температуры кипения метанола и ДМК близкие (68 °C и 90 °C соответственно); кроме того, метанол образует азеотропную смесь с ДМК, и, следовательно, селективное удаление метанола простой перегонкой - задача сложная. Авторы предложили метод выборочного удаления метанола, образующегося в реакционном сосуде, с помощью насадки Дина-Старка, заполненной водой и гексаном. Когда в сочетании пары метанола и ДМК конденсируются в верхней части гексанового слоя, метанол диффундирует в нижнюю часть водного слоя, а ДМК остается растворенным в гексане и стекает в реактор. Поскольку ДМК частично растворим в воде (13,9 г/100 мл), но гораздо лучше растворим в гексане, чем в воде, большая часть испарившегося ДМК возвращается в реакционный сосуд. Метанол лучше растворим в воде, чем в гексане, тем самым диффундируя в водную фазу. Температура кипения гексана составляет 68,5 °C и, таким образом, испаряется вместе с метанолом и ДМК [107].

В работе [108] получены аллилметил- и диаллилкарбонаты с использованием  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{TiO}_2$  с нанесенным  $\text{NaAlO}_2$ , селективность образования аллилметилкарбоната достигала 100%.

Получены симметричные карбонаты из этанола, бутанола, аллилового спирта и солкетеля, с метоксидом натрия в качестве основания [80]. При взаимодействии с катехол карбонатом максимальный выход составил 1.6%, с ДЭК – 43%, с ДМК – 67%.

Дидодецилкарбонат синтезирован с выходом до 80% в присутствии  $\text{KF/MgO}$ , при использовании  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве катализатора целевой карбонат получался с выходом до 55% [34].

Глицеролкарбонат получен с выходом 100% в присутствии карбоната натрия [109].

Аналогично получают различные ДАК как из ациклических, так и циклических карбонатов, таких как диметил-, диэтил-, катехол-, этиленкарбонат и др. (схема 1.9, таблица 1.2), используя различные основные катализаторы.

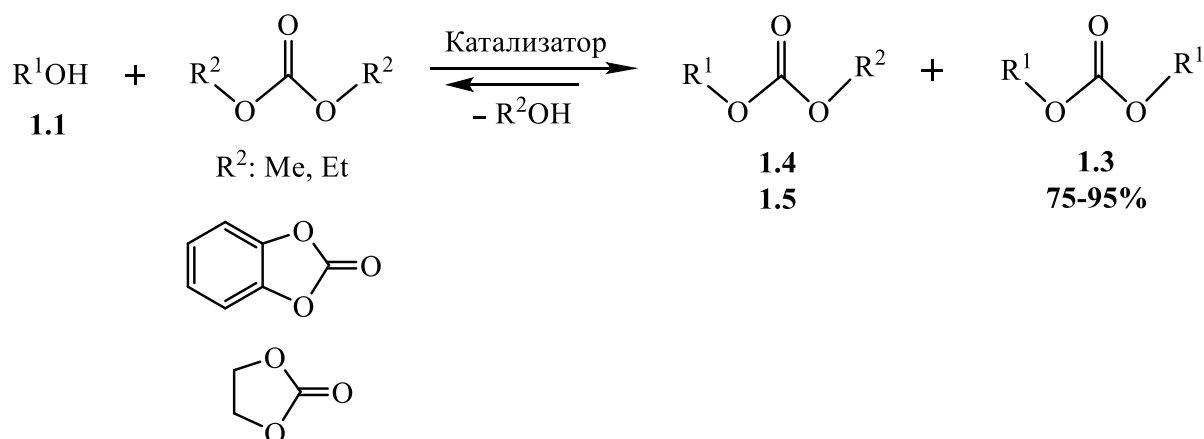
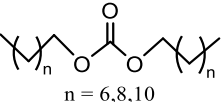
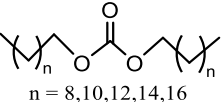
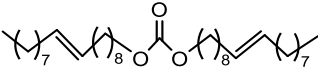
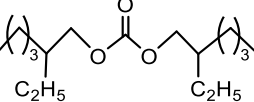
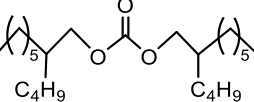
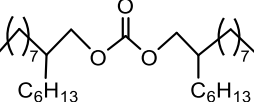
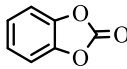
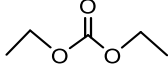
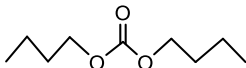

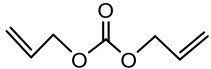
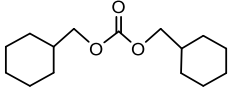
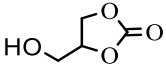
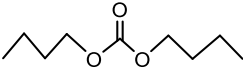
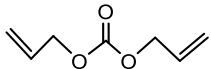
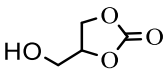
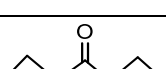
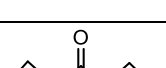
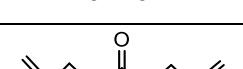
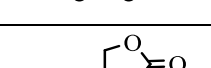
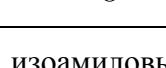


Схема 1.9

Таблица 1.2. Синтез карбонатов **1.3–1.5** перезтерификацией диалкилкарбонатов с использованием различных катализаторов

| № | Исходный карбонат   | Катализатор         | Продукт  | Конверсия, % | Выход, %  | Ссылка |
|---|---|---------------------|--|--------------|-----------|--------|
| 1 | ДЭК   | Бу <sub>2</sub> SnO |   | -            | 73.1-81.0 | [110]  |
| 2 |   |                     |   |              | 83-89     | [111]  |
| 3 |   |                     |  |              | 85        |        |
| 4 |   |                     |   |              | 70.6      | [112]  |
| 5 |   |                     |   |              | 69.4      |        |
| 6 |   |                     |   |              | 71.1      |        |
| 7 |  | NaOMe               |   | 29           | 93        | [80]   |
| 8 |   |                     |   | 28           | 71        |        |

Продолжение таблицы 1.2

|    |  |       |   |      |      |      |
|----|--|-------|---|------|------|------|
| 9  |  |       |    | 36   | 73   | [34] |
| 10 |  |       |    | 25.6 | 47.6 |      |
| 11 |  |       |    | 99   | 98   |      |
| 12 |  | MgO   |    | 21   | 60   |      |
| 13 |  |       |    | 24   | 72   |      |
| 14 |  |       |    | 96   | 96   |      |
| 15 |  |       |    | 95   | 69   |      |
| 16 |  | NaOMe |    | 33   | 8    |      |
| 17 |  |       |   | 10   | 4    |      |
| 18 |  |       |  | 48   | 2    |      |
| 19 |  |       |  | 80   | 69   |      |

На примере переэтерификации ДМК изоамиловым спиртом, Y. Zhou с соавторами [113] сравнили влияние на ход реакции различных катализаторов. Авторы использовали легкодоступный фермент «Новозим 435» и продемонстрировали высокоэффективный, низкоэнергоемкий и простой метод синтеза несимметричных органических карбонатов. Катализатор «Новозим 435» является промышленным продуктом, его легко получить и переработать. Конверсия спирта в продукт реакции с участием катализатора «Новозим 435» достигла 89%, тогда как использование NaOH, MeONa и CaCO<sub>3</sub> позволило получить конверсию 20%, 38% и 52% соответственно [113].

Jinliang Song и соавторы, на примере реакции переэтерификации ДЭК октанолом-1, испытывали различные катализаторы для получения несимметричных алкилэтилкарбонатов. Наиболее эффективными оказались фосфонат циркония, функционализированный N-SO<sub>3</sub>H группой (бис(фосфонометил)-сульфаминовой кислотой N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>HSO<sub>3</sub>) [114] и (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [115]. В обоих случаях выход этилоктилкарбоната достигал 98%.

Описан метод получения ДАК с использованием дифенилкарбоната в присутствии аминов [116,117] (схема 1.10).

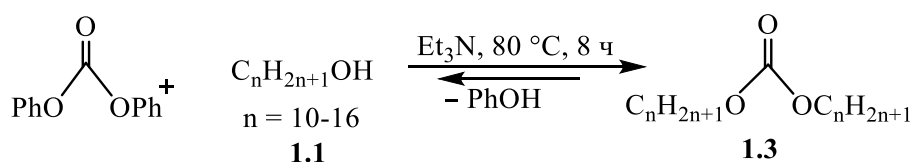


Схема 1.10

При этом, согласно авторам [116,117], синтезированные ДАК являются лишь промежуточными продуктами в синтезе целевых *N,N*-диметиламиноалкилкарбонатов (выход 81–91%) и для ДАК отсутствуют значения выходов реакции, аналитические и спектральные данные, характеризующие состав и строение полученных продуктов.

## 1.2. Синтез фторсодержащих диалкилкарбонатов

### 1.2.1. Фосгенирование фторсодержащих спиртов

Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат **1.6a**, бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат **1.6b**, бис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептил)карбонат **1.6c** и бис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекафторнонил)карбонат **1.6d** (карбонаты теломерных спиртов) получали взаимодействием полифторированных спиртов (1 экв.) с фосгеном (1,5 экв.) в присутствии пиридина (1 экв.) при 30–50 °С. Последний использовали для связывания HCl (схема 1.11) [118,119].

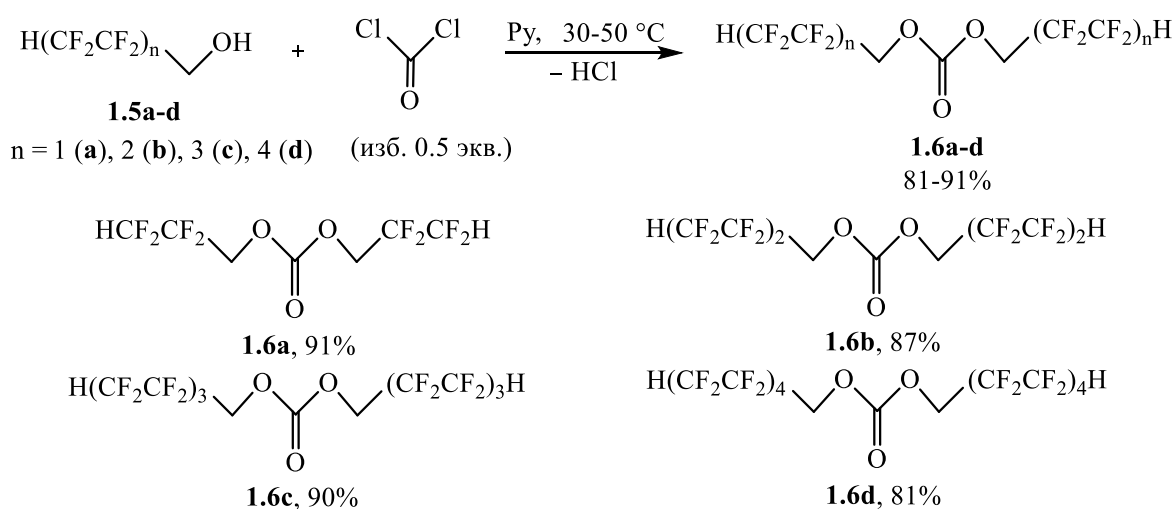


Схема 1.11

Еще одним способом получения бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **1.6a** является взаимодействие бис(трихлорметил)карбоната (трифосгена) с 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 **1.5a** (схема 1.12) [120].

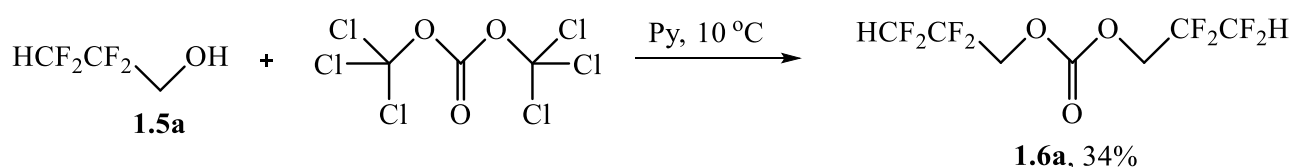


Схема 1.12

Недостатками данного способа являются токсичность фосгена и бис(трихлорметил)карбоната, а также необходимость удаления хлороводорода в процессе синтеза.

### 1.2.2. Радикальное разложение трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)метана

В работах [121,122] бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат **1.6b** получали путем радикального разложения трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)метана (схема 1.13). Для этого использовали предварительно синтезированный ортоэфир, который нагревали в присутствии *трет*-бутилпероксида. Целевой карбонат выделяли при помощи препаративной хроматографии.

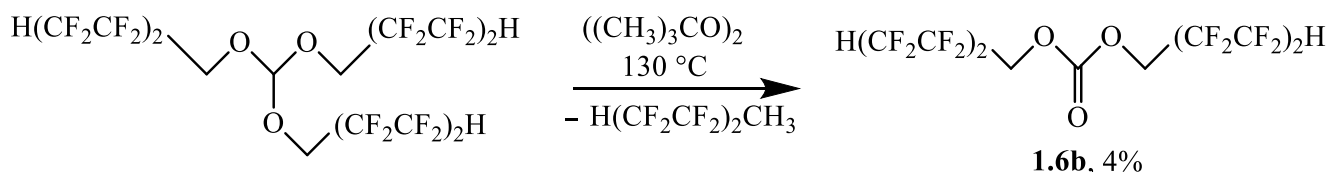


Схема 1.13

Существенным недостатком способа является необходимость синтеза коммерчески недоступного исходного соединения, которое получается из хлороформа и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола-1. Кроме того, реакция разложения протекает с образованием нескольких побочных продуктов, что приводит к низкому выходу целевого продукта.

### 1.2.3. Взаимодействие CCl<sub>4</sub> с теломерным спиртом

В работе [123] для синтеза бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **1.6a** и бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбоната **1.6b** авторы предложили использовать соответствующий теломерный спирт и четыреххлористый углерод (схема 1.14).

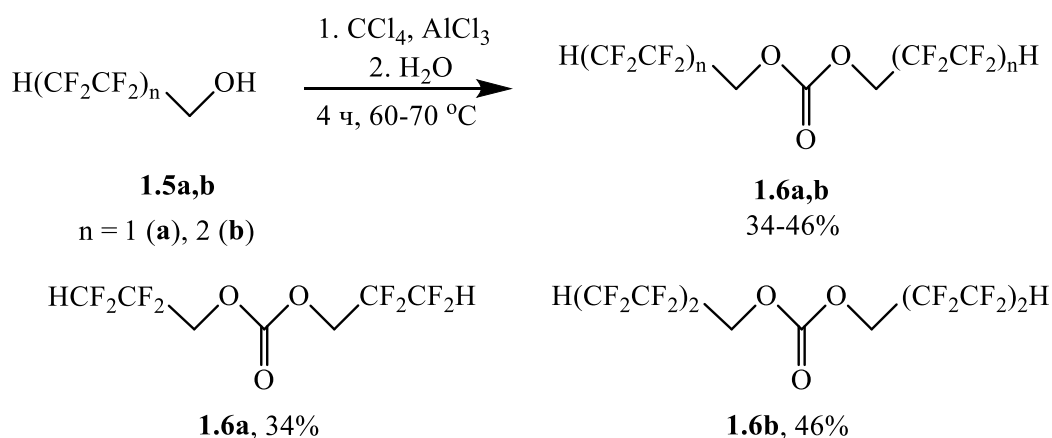


Схема 1.14

К недостаткам способа следует отнести использование токсичного четыреххлористого углерода, применение двукратного избытка хлорида алюминия, необходимость удаления хлороводорода в процессе синтеза и проведение последующего гидролиза

дигалогендиалкоксипроизводного. На примере 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 показано, что наряду с целевым бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом, образуется 2,2,3,3-тетрахлорпропилхлорид [123], что приводит к невысокому выходу целевого карбоната. Чистота бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбоната **1.2b**, выделенного с выходом 46%, составила 78.5%. Индивидуальный образец карбоната **1.2b**, выделен методом ПГЖХ.

#### 1.2.4. Прямое фторирование диалкилкарбонатов

ФДАК можно получать прямым фторированием ДМК. Последовательное электрофильное замещение водорода проводят элементарным фтором (15 об. % F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) при 5 °С с охлаждением [57,124–127]. Селективность образования монофторированного ДМК составляет около 90% на начальной стадии фторирования, однако в ходе процесса образуется целый ряд полифторированных ДАК **1.7-1.10** (схема 1.15).

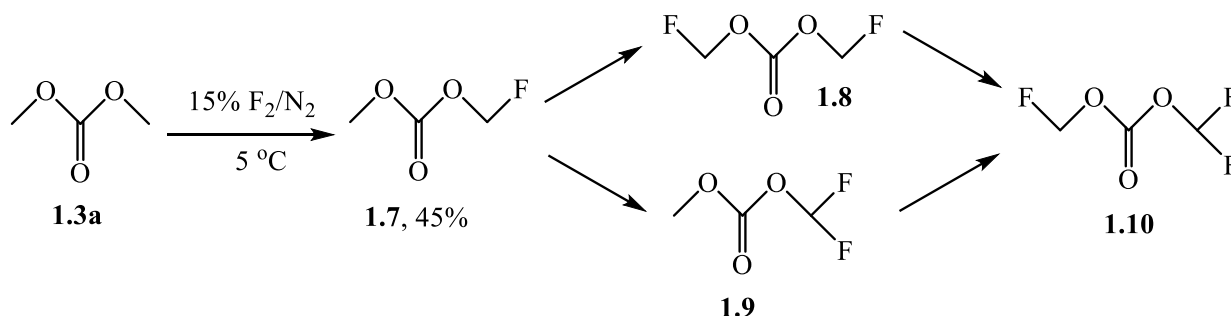


Схема 1.15

Продукты очищали фракционной перегонкой при атмосферном давлении. Так, например, возможно получение нескольких ФДАК, однако использование элементарного фтора всегда сопряжено с высокой опасностью и требует специальных условий и оборудования. Побочным продуктом замещения является чрезвычайно опасный фторид водорода [126].

#### 1.2.5. Ацилирование полифторэтанолов метил- или этилхлорформиатами в присутствии пиридина

Другой метод получения фторсодержащих этилметилкарбонатов и диэтилкарбонатов путем ацилирования полифторалканолов метил- или этилхлорформиатами в присутствии пиридина (схема 1.16) [124,128,129].

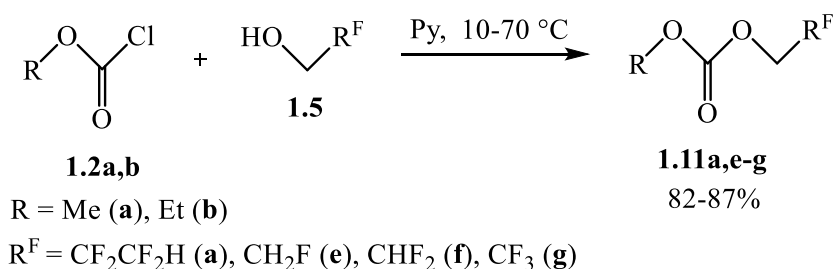


Схема 1.16

Главным недостатком данного способа являются токсичность метилхлорформиата и необходимость проведения реакции в присутствии основания, хотя таким способом получают несимметричные ДАК.

### 1.2.6. Взаимодействие гексахлорацетона с теломерным спиртом

Описан метод, с помощью которого ФДАК **1.6** могут быть получены с высокими выходами, без использования фосгена и без образования хлороводорода в качестве побочного продукта (схема 1.17). Так, гексахлорацетон, полифторалканол-1 и KF добавляли в стеклянный реактор, медленно нагревали до 100 °С при нагревании и оставляли реагировать в течение 10 ч с отгонкой хлороформа [130].

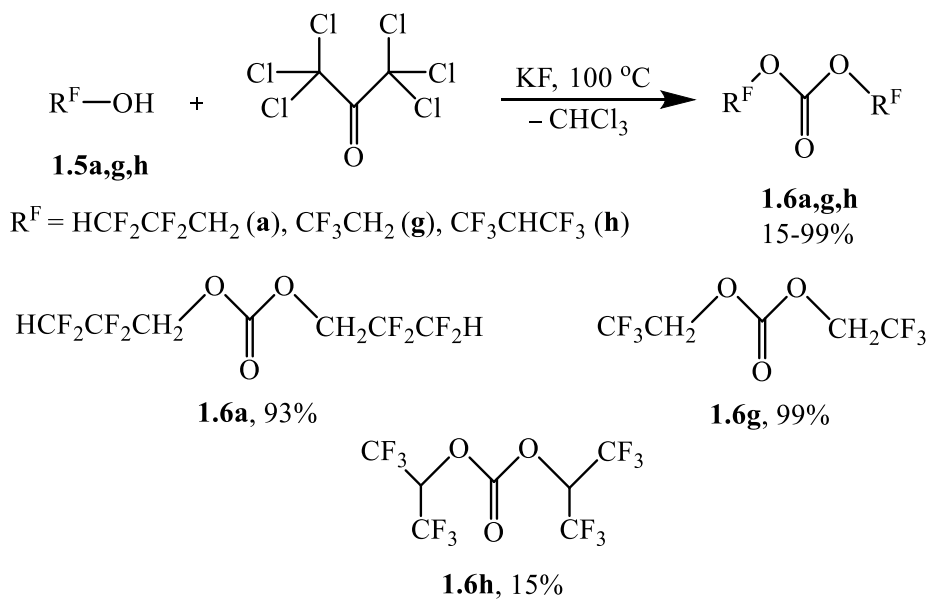


Схема 1.17

Недостатком данного способа можно отнести токсичность действие исходного гексахлорацетона.

### 1.2.7. Переэтерификация диалкилкарбонатов фторсодержащими спиртами

В литературе описано получение ФДАК, на основе теломерных спиртов – несимметричного метил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната [131], бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната [132] и бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбоната [70], реакцией переэтерификации ДМК и ДЭК фторсодержащими спиртами (схема 1.18). Авторы патента [132] в ректификационную колонну последовательно добавляют фторспирт и ДМК, молярное соотношение их составляет 1:(0,5–5,0), в качестве катализатора используют метоксид или гидроксид натрия в количестве 5 мол. %, количество тарелок ректификационной колонны 30, затем температуру поднимают до 60–120 °С, общее время дефлегмации реакции составляет 2–12 ч. ФДАК из реакционной жидкости извлекают вакуумной перегонкой. Продукт высокой чистоты можно получить после обезвоживания молекулярными ситами.

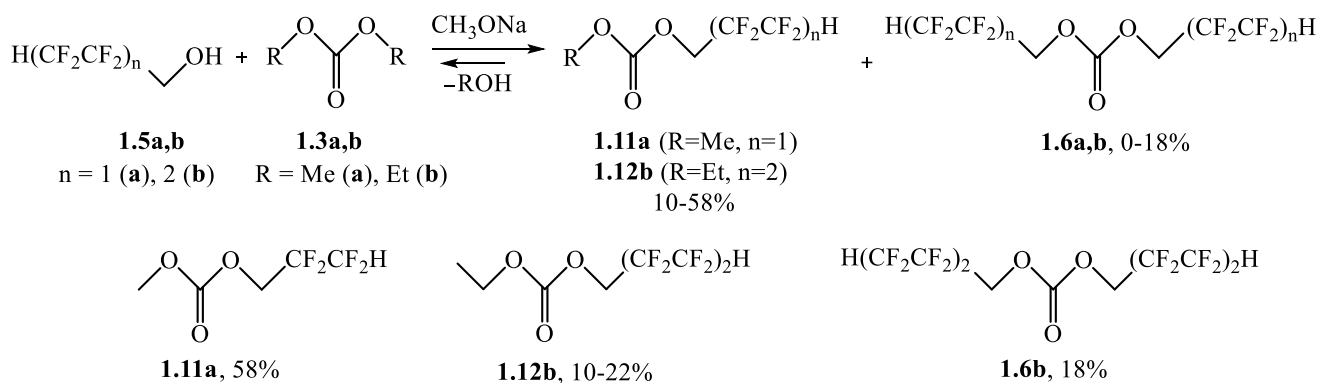


Схема 1.18

Авторы патента [131] получили несимметричный метил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат **1.11a** с выходом 58%, реакцию проводили при 120 °С в присутствии метоксида натрия. Запеваловым А. Я. и Пестовым А. В. [133] получен несимметричный 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилэтилкарбонат **1.12b** в присутствии металлического натрия с выходами 10–22%. Симметричный бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат **1.6b** получен взаимодействием ДЭК с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 [70] с выходом 18%, в присутствии металлического натрия.

### 1.2.9. Переэтерификация тетраэтоксититана или тетрабутоксититана 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 с последующей переэтерификацией дифенилкарбонатом

В патенте [134] Запеваловым А. Я. и Пестовым А. В. предложен способ получения симметричного бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбоната путем последовательных реакций переэтерификации – сначала тетраэтоксититана или тетрабутоксититана 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1, затем дифенилкарбонатом (схема 1.19).

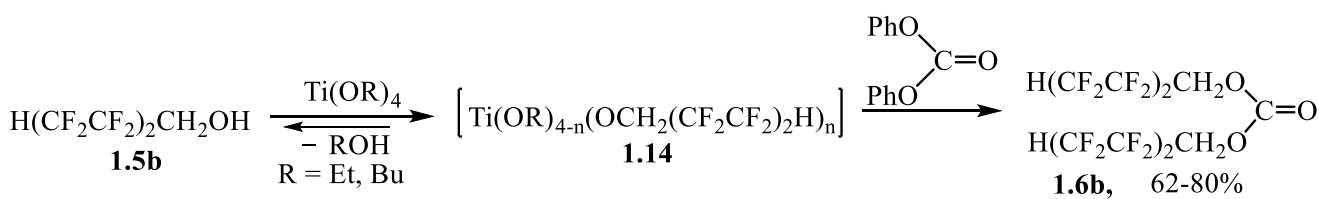


Схема 1.19

\*\*\*

Из представленных литературных данных по синтезу ФДАК следует, что методы их получения слабо развиты. Некоторые методы имеют существенные недостатки, связанные с токсичностью исходных реагентов (взаимодействие с фосгеном, трифосгеном, гексахлорацетоном и алкилхлорформиатами). Метод прямого фторирования сопряжен с высокой опасностью и требует специального оборудования. Часть методов приводят к низкой конверсии в целевые ФДАК, поскольку образуется несколько побочных продуктов (взаимодействие с  $\text{CCl}_4$ ).



Другие методы ограничены коммерческой недоступностью исходных реагентов (радикальное разложение 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)метана). Кроме того, существенными недостатками некоторых методов получения ФДАК является необходимость выделения продуктов посредством препаративной газовой хроматографии, что неудобно для промышленного использования.

Поскольку методы получения нефторированных ДАК в литературе описаны более подробно, по сравнению со ФДАК и с целью расширения методов синтеза слабоизученных полифторированных карбонатов, необходимо использовать наработки и достижения известных методов получения нефторированных карбонатов. Каталитический алкоголиз карбамида, успешно применяемый в случае алифатических спиртов, вероятно будет малоэффективен для полифторированных спиртов, поскольку мочевины являются слабым электрофилом, а наличие электроотрицательных атомов фтора в полифторированных спиртах способствует снижению их O-нуклеофильности по сравнению с нефторированными спиртами.

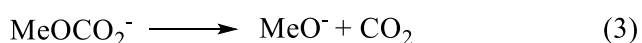
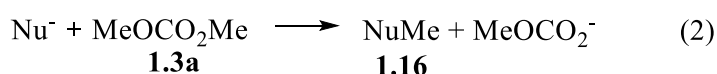
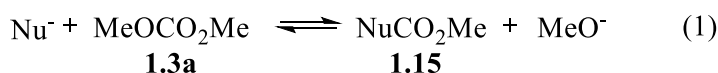
Для синтеза ДАК с числом атомов углерода больше двух реакция переэтерификации преимущественно ДМК представляется наиболее удобным методом синтеза.

Лишь единичные примеры полифторированных ДАК получены реакцией переэтерификации. Необходимо систематически исследовать реакцию переэтерификации для синтеза целевых ФДАК.

### 1.3. Химические свойства нефторированных диалкилкарбонатов

#### 1.3.1. Реакции ацилирования и алкилирования

Одним из основных преимуществ ДМК является его особое селективное поведение, которое следует теории ЖМКО. ДАК являются амбидентными электрофилами [85] и могут выступать в качестве ацилирующих и алкилирующих агентов [2,135,136]. Согласно условиям реакции, по своей природе нуклеофилы могут различать электрофильные атомы ДМК и подвергаться метоксикарбонилированию - реакции через механизм  $V_{Ac}2$  или реакции метилирования через  $V_{Alk}2$  механизм (схема 1.20).



Nu - нуклеофил.

Схема 1.20

Еще одной привлекательной особенностью ДАК является то, что они не приводят к образованию неорганических солей в реакции ацилирования (схема 1.20, уравнение 1) и

алкилирования (схема 1.20, уравнение 2). Так, в реакции метилирования уходящая группа (метилкарбонат) быстро разлагается на CO<sub>2</sub> и метоксид-анион (схема 1.20, уравнение 3), следовательно, можно использовать каталитические количества основания [17]. Как показано на схеме 1.20 (уравнение 1), метоксикарбонилирование является равновесной реакцией. Поскольку реакция (1) равновесна, а реакция (2) – нет, состав продуктов процесса можно регулировать, при этом ключевым фактором является температура. Реакции метилирования характеризуются более высокими энергиями активации Гиббса, поэтому низкие температуры благоприятствуют карбоксиметилированию, в то время как более высокие температуры приводят к метилированным производным [137]. С точки зрения ЖМКО, метильные группы являются более мягкими электрофильными центрами, по сравнению с карбонильной группой.

Кроме того, было отмечено, что при 200–250 °С (в основном для реакций метилирования / алкилирования), продукты разложения и полимеризации или смолы не образуются и обычно получают чистые реакционные смеси [17].

### 1.3.1.1. Реакции с О-нуклеофилами

Реакции переэтерификации, на примере наиболее распространенных алифатических карбонатов – ДМК и ДЭК, подробно рассмотрены в разделе 1.1.7. Здесь лишь остановимся на некоторых примерах. Взаимодействие со спиртами протекает по схеме 1.21, результаты взаимодействия ДМК со спиртами в различных условиях представлены в таблице 1.3.

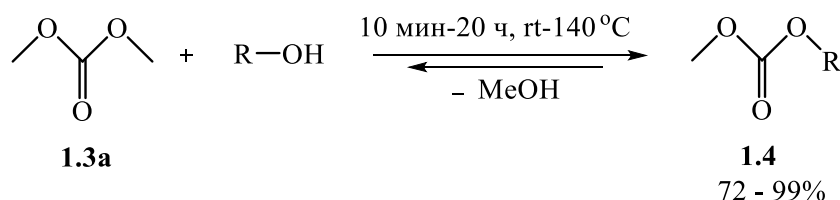


Схема 1.21

Таблица 1.3. Результаты взаимодействия ДМК со спиртами в различных условиях

| № | R  | Катализатор                       | Условия реакции | Выход, % | Ссылка |
|---|--|-----------------------------------|-----------------|----------|--------|
| 1 | Et   | MgO                               | 0.5 ч           | 96       | [138]  |
| 2 |  | K <sub>2</sub> O, ZnO             | -               | 94       |        |
| 3 |  | CaO, CuO                          | 8 ч, 80 °С      | 87       | [139]  |
| 4 |  | KOH                               | 3 ч, 60 °С      | 85       | [140]  |
| 5 |  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>    | 7 ч, 100 °С     | 87       | [141]  |
| 6 |  | -                                 | 20 ч, 140 °С    | 72       | [142]  |
| 7 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>             | W(CO) <sub>6</sub>                | -               | 97-99    | [143]  |
| 8 |  | Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> | -               | 95-98    |        |
| 9 | <i>iso</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | KOt-Bu                            | 10 мин, rt      | 85       | [144]  |

При взаимодействии этанола с ДМК с использованием метоксида натрия в качестве катализатора при комнатной температуре основным продуктом является ДЭК (выход 90%) [145].

Реакция с двухатомными спиртами (гликолями) протекает по схеме 1.22 [146].

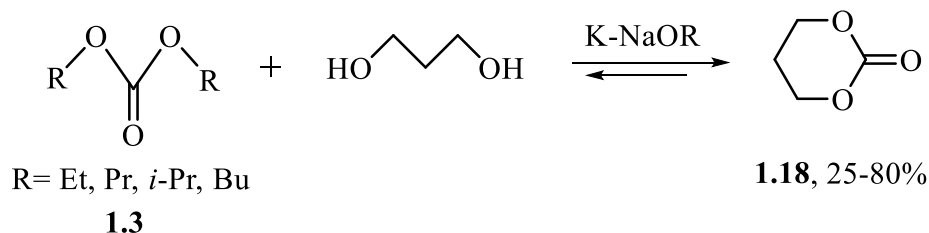


Схема 1.22

Наименьший выход (25%) триметиленкарбоната получен с использованием диизопропилкарбоната, далее реакционная способность повышается с увеличением длины заместителей при карбонатной группе (ДЭК дает выход 62%, ДБК – 80%).

Взаимодействие ДМК **1.3a** с глицерином представлено на схеме 1.23. Для получения глицеролкарбоната **1.19** были исследованы различные катализаторы [154]. Использование MgO и Mg(OH)<sub>2</sub> привело к 10% выходу продукта, CaO – 43%, гидротальцитов (Mg/Al=5) – 75–98%. Наиболее эффективными катализаторами оказались NaHCO<sub>3</sub> и NaOH (выход = 100%).

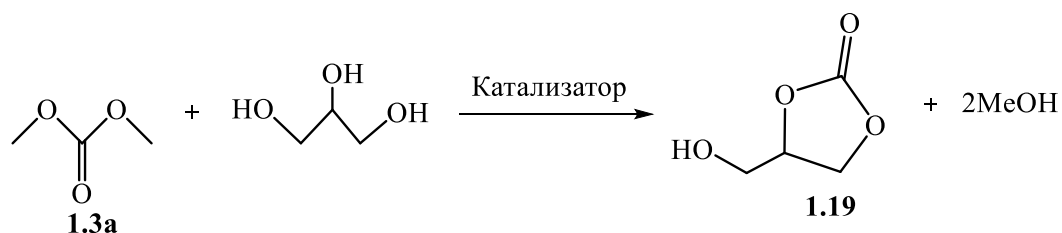


Схема 1.23

Вместо спиртов в реакции переэтерификации могут быть использованы алкилацетаты, например, этилацетат (схема 1.24) [147].

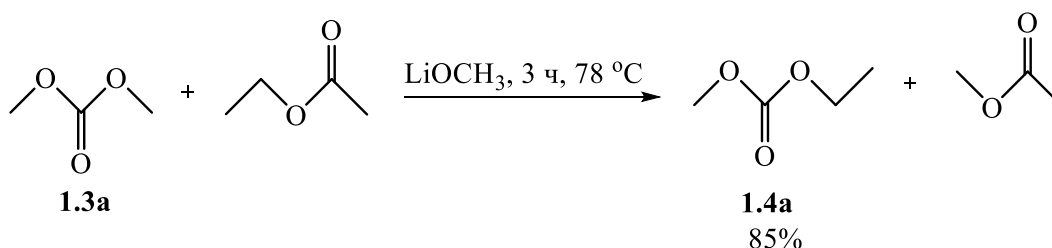


Схема 1.24

Продемонстрирована возможность синтеза несимметричных ДАК на примере взаимодействия ДМК и ДЭК (схема 1.25, таблица 1.4).

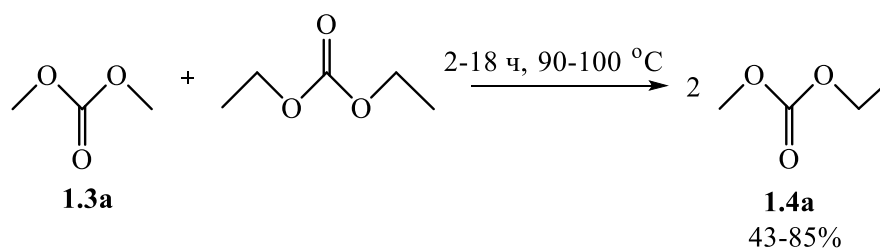


Схема 1.25

Таблица 1.4. Результаты взаимодействия ДМК с ДЭК в различных условиях

| № | Катализатор                                       | Условия реакции | Выход, % | Ссылка |
|---|---|-----------------|----------|--------|
| 1 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 3 ч, 100 °C     | 68       | [148]  |
| 2 | TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>               | 10 ч, 100 °C    | 52       | [149]  |
| 3 | ZrO <sub>2</sub>                                  | 10 ч, 100 °C    | 47       |        |
| 4 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (oxide complex) | 18 ч, 90 °C     | 30       | [150]  |
| 5 | Bu <sub>2</sub> SnO                               | 3 ч, 103 °C     | 46       | [151]  |
| 6 | AlY <sub>3</sub>                                  | 2 ч, 90 °C      | 56       | [152]  |
| 7 | MgO   | 4 ч, 103 °C     | 44       | [153]  |
| 8 | CeO <sub>2</sub>                                  | 4 ч, 103 °C     | 7        |        |
| 9 | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 4 ч, 103 °C     | 13       |        |

ДМК взаимодействует с *N,N*-диалкиламиноспиртами в соответствии со схемой 1.26 [161]:

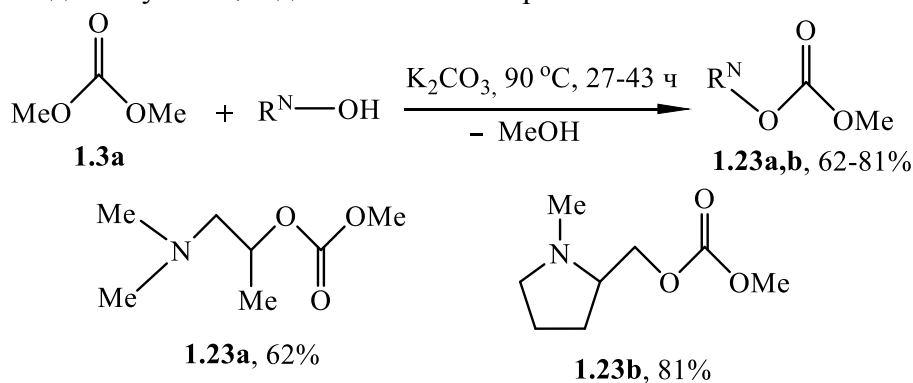


Схема 1.26

Взаимодействие ДАК с фенолом протекает по схеме 1.27, результаты реакции представлены в таблице 1.5.

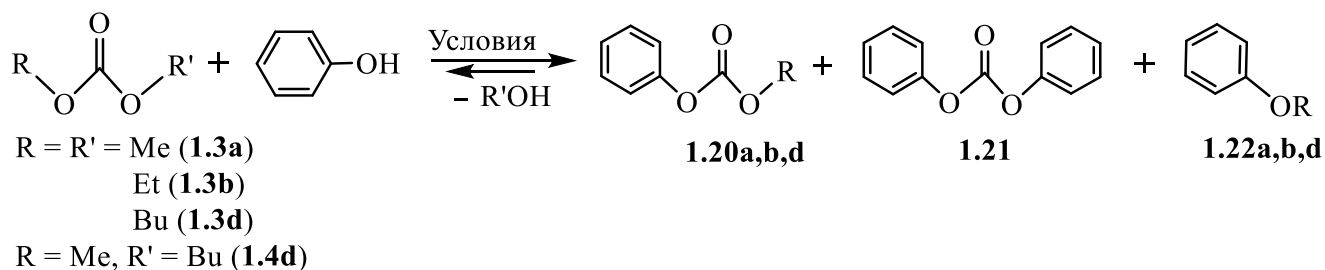


Схема 1.27

Таблица 1.5. Результаты взаимодействия ДМК с фенолом

| №  | R  | R' | Условия   | Продукт                 | Выход, %   | Ссылка |
|----|----|----|---|-------------------------|--|--------|
| 1  | Me | Me | CeO <sub>2</sub> , 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub>               | <b>1.20a</b>            | 37.4   | [155]  |
| 2  |    |    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub> |                         | 11.1   |        |
| 3  |    |    | PdO, 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub>                             |                         | 10.9   |        |
| 4  |    |    | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub> |                         | 13.4   |        |
| 5  |    |    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub> |                         | 31.2   |        |
| 6  |    |    | Fe(3–20%)/Ce, 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub>                    |                         | 88.8–92.6  |        |
| 7  |    |    | Pd(3–20%)/Ce, 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub>                    |                         | 64.6–87.8  |        |
| 8  |    |    | Al(3–20%)/Ce, 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub>                    |                         | 55.8–74.5  |        |
| 9  |    |    | Nb(3–20%)/Ce, 140 °С, 30 ч, N <sub>2</sub>                    |                         | 69.9–81.9  |        |
| 10 |    |    | <i>n</i> Bu <sub>2</sub> SnO, 160 °С, 4 ч, N <sub>2</sub>     |                         | 84.4   |        |
| 11 | Et | Et | Цеолиты   | <b>1.22b</b>            | >85  | [156]  |
| 12 | Me | Bu | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                | <b>1.22a</b>            | 97   | [157]  |
| 13 | Bu | Bu | 205 °С, 6 ч   | <b>1.20c-<br/>1.22c</b> | <b>1.24c(37–51),<br/>1.25(8–13), 1.26c(1–26)</b> | [158]  |
| 14 |    |    | 230 °С, 15 мин  | <b>1.20</b>             | 99.8   | [159]  |
| 15 |    |    | TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , 230 °С, 4 ч             | <b>1.21</b>             | 29–31  | [160]  |

### 1.3.1.2. Реакции с N-нуклеофилами

ДМК может быть эффективно использован в качестве карбоксиметилирующего агента с широким рядом нуклеофилов. Карбоксиметилирование аминов [85] имеет существенное значение для промышленности, в частности, для производства пестицидов, фунгицидов и гербицидов, лекарственных и косметических средств, а также полимеров; кроме того, они используются в качестве защитных групп [161–164].

Взаимодействие ДМК с аминами на примере бензиламина [84] протекает по схеме 1.28.

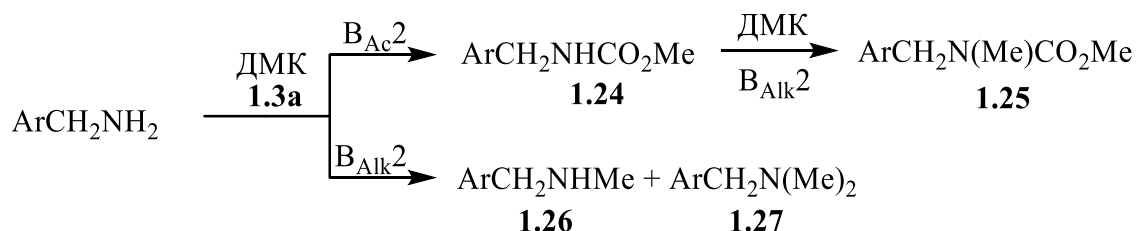


Схема 1.28

Когда бензиламин реагирует с ДМК в отсутствие основания, образуются продукты как алкилирования **1.26** и **1.27**, так и карбоксиметилирования **1.24**: через 6 ч наблюдалось 12%

бензилметиламина, 6% бензилдиметиламина и 4% карбамата [77]. Таким образом, реакция протекает одновременно по механизмам В<sub>Ac</sub>2 и В<sub>Alk</sub>2.

Сильные основания, такие как KO<sub>t</sub>-Bu или NaOMe, катализируют реакцию карбоксиметилирования алифатических и ароматических аминов при 90 °С [85].

Результаты реакции аминов с диметилкарбонатом в присутствии KO<sub>t</sub>-Bu представлены в таблице 1.6. Если в качестве катализаторов используются более слабые основания, например, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, для достижения высокой конверсии исходного субстрата реакцию требуется проводить при высоких температурах и автоклаве [85].

Таблица 1.6. Результаты взаимодействия ДМК с аминами [165,166] (90 °С в присутствии KO<sub>t</sub>-Bu)

| № | Амин  | Время, мин | Количество, %           |  |
|---|---|------------|-------------------------|--|
|   |   |            | Карбамат<br><b>1.24</b> | <i>N</i> -метилкарбамат<br><b>1.25</b> |
| 1 | PhCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                 | 1          | 100                     | 0                                      |
| 2 | PhCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                 | 30         | 32                      | 68                                     |
| 3 | PhNH <sub>2</sub>                                 | 1          | 100                     | 0                                      |
| 4 | PhNH <sub>2</sub>                                 | 180        | 60                      | 40                                     |
| 5 | n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NH <sub>2</sub> | 1          | 100                     | 0                                      |
| 6 | n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NH <sub>2</sub> | 60         | 56                      | 44                                     |

Результаты, полученные для ароматических и алифатических аминов, представлены в таблице 1.7. Алифатические амины, которые являются более сильными основаниями, по сравнению с ароматическими аминами, через 22 ч дают, главным образом, соответствующие карбаматы и метилкарбаматы, в то время как менее основные ароматические амины реагируют медленнее и наряду с карбаматами **1.28**, **1.29** образуют заметные количества продуктов *N*-моно- и *N,N*-диметилирования [85].

Таблица 1.7. Состав продуктов (%) реакции аминов с диметилкарбонатом в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> спустя 22 ч, температура реакции 180 °С

| № | Амин   | Продукт моно- <i>N</i> -метилирования<br><b>1.26</b> | Продукт ди- <i>N</i> -метилирования<br><b>1.27</b> | Карбамат<br><b>1.24</b> | <i>N</i> -метилкарбамат<br><b>1.25</b> |
|---|--|--|--|-------------------------|--|
| 1 | PhNH <sub>2</sub>  | 6,2  | 2,6  | 8,3                     | 41,0                                   |
| 2 | <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>  | 6,3  | 2,1  | 5,7                     | 47,5                                   |
| 3 | <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> | 1,3  | 13,4   | 1,8                     | 83,0                                   |
| 4 | n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>2</sub>           | -  | 1,2  | 53,7                    | 45,0                                   |
| 5 | Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>          | -  | -  | 77,0                    | 23,0                                   |

X. Guo и соавторы исследовали реакции некоторых мочевины с ДМК, ДЭК и ДБК [167], в качестве катализатора использовали  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (схема 1.29).

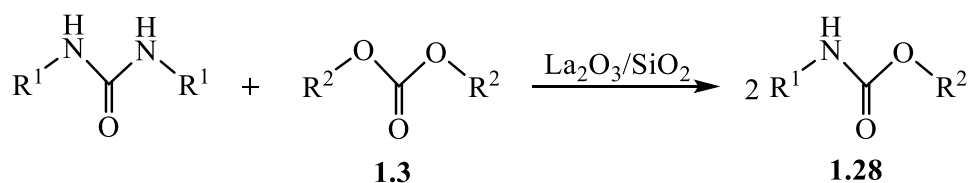
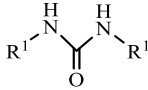
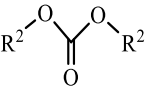
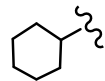
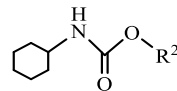

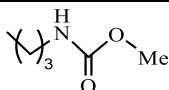

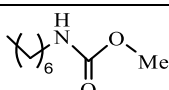

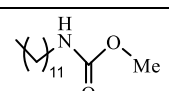
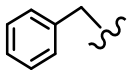
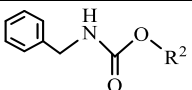

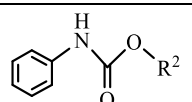
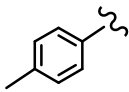
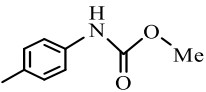


Схема 1.29

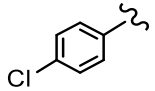
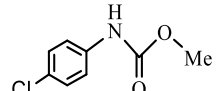
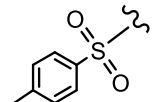
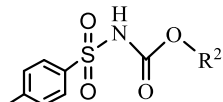
При реакции ДАК с мочевины было показано, что заместители в мочевины не оказывают существенного влияния на выход карбамата, при этом основность мочевины играет важную роль в каталитической активности этой реакции.

Результаты взаимодействия диалкилкарбонатов с мочевины представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8. Результаты взаимодействия ДАК с мочевины, реакцию проводили в присутствии катализатора  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

| №  |    |  | Время реакции, ч | Продукт <b>1.28</b>   | Выход, %        |    |
|----|---|---|------------------|---|-----------------|----|
|    | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  |                  |   |                 |    |
| 1  |  | Me  | 6                | -   | 0 <sup>a</sup>  |    |
| 2  |   |   | 6                |  | 28 <sup>b</sup> |    |
| 3  |   |   | 6                |   | 90              |    |
| 4  |   |   | Et               |   | 6               | 81 |
| 5  |   |   | Bu               |   | 6               | 80 |
| 6  |  | Me  | 5                |  | 84              |    |
| 7  |  | Me  | 6                |  | 90              |    |
| 8  |  | Me  | 8                |  | 95              |    |
| 9  |  | Me  | 12               |  | 85              |    |
| 10 |   | Bu  | 12               |   | 87              |    |
| 11 |  | Me  | 12               |  | 84              |    |
| 12 |   | Bu  | 12               |   | 75              |    |
| 13 |  | Me  | 12               |  | 81              |    |

Продолжение таблицы 1.8

|    |   |    |    |  |    |
|----|---|----|----|--|----|
| 14 |  | Me | 12 |  | 76 |
| 15 |  | Me | 12 |  | 83 |
| 16 |   | Et | 10 |  | 90 |

<sup>a</sup>Реакцию проводили без катализатора

<sup>b</sup>Реакцию проводили в присутствии SiO<sub>2</sub>

Использование оксида дибутилолова в качестве катализатора в реакции ДАК с мочевинами (схема 1.29) [168] позволило синтезировать различные карбаматы с выходом 25–93%, время реакции составило 4–15 ч. Скрининг катализаторов на примере синтеза фенил(*N*-фенил)карбамата представлен в таблице 1.9.

Таблица 1.9. Результаты синтеза фенил(*N*-фенил)карбамата, температура реакции 150 °С

| № | Катализатор                                       | Время реакции, ч | Выход <b>1.28</b> , % |
|---|---|------------------|-----------------------|
| 1 | Без катализатора                                  | 24               | Следы                 |
| 2 | NaOH  | 4                | 32                    |
| 3 | PhONa   | 4                | 56                    |
| 4 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr | 4                | 81                    |
| 5 | FeCl <sub>3</sub>                                 | 4                | 16                    |
| 6 | AlCl <sub>3</sub>                                 | 4                | 22                    |
| 7 | SnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> | 4                | 11                    |
| 8 | Bu <sub>2</sub> Sn(OPh) <sub>2</sub>              | 4                | 20                    |
| 9 | Bu <sub>2</sub> SnO                               | 4                | 93                    |

В работе [169] сообщается об эффективном пути синтеза *N*-замещенных дикарбаматов из диалкилкарбонатов и полимочевины, посредством которого можно успешно синтезировать бискарбаматы **1.29**. На примере взаимодействия ДБК **1.3d** с полимочевиной (схема 1.30) подобраны эффективные катализаторы, результаты представлены в таблице 1.10.

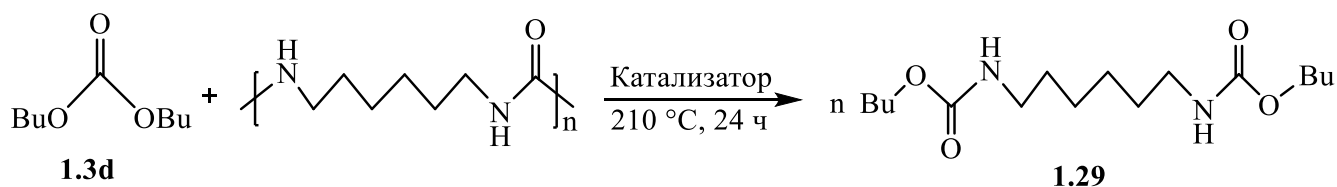


Схема 1.30




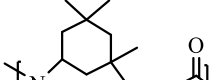
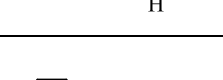
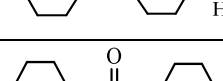
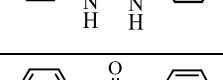


Таблица 1.10. Результаты взаимодействия ДБК с полимочевиной при участии различных катализаторов

| № | Катализатор                           | Конверсия, % | Выход, % |
|---|---------------------------------------|--------------|----------|
| 1 | Без катализатора                      | 1            | Следы    |
| 2 | NaOCH <sub>3</sub>                    | 13           | 12       |
| 3 | Bu <sub>2</sub> SnO                   | 75           | 73       |
| 4 | MgO                                   | 26           | 25       |
| 5 | 3MgO–ZnO                              | 53           | 52       |
| 6 | MgO–ZnO                               | 98           | 96       |
| 7 | MgO–3ZnO                              | 14           | 12       |
| 8 | ZnO                                   | 12           | 10       |
| 9 | MgCO <sub>3</sub> и ZnCO <sub>3</sub> | 20           | 18       |

При оптимизированных условиях реакции, различные *N*-замещенные карбаматы были успешно синтезированы с 93–98%-ным выходом, с использованием катализатора MgO–ZnO. Катализатор может быть повторно использован в течение нескольких циклов без дезактивации. Результаты синтеза *N*-замещенных карбаматов с различными мочевиными и диалкилкарбонатами, катализируемые MgO–ZnO, представлены в таблице 1.11 [169].

Таблица 1.11. Результаты синтеза *N*-замещенных карбаматов с различными производными мочевины и диалкилкарбонатами с катализатором MgO–ZnO

| № | Диалкилкарбонат | Производное мочевины  | Конверсия, % | Выход <b>1.29</b> , % |
|---|-----------------|---|--------------|-----------------------|
| 1 | ДМК             |  | 97           | 65                    |
| 2 | ДЭК             |  | 98           | 79                    |
| 3 | ДБК             |  | 98           | 96                    |
| 4 | ДБК             |  | 96           | 95                    |
| 5 | ДБК             |  | 95           | 93                    |
| 6 | ДБК             |  | 99           | 98                    |
| 7 | ДБК             |  | 98           | 97                    |

### 1.3.1.3. Реакции с S-нуклеофилами

Диметилкарбонат в присутствии карбоната калия и эфира 18-краун-6 может быть применен для S-метилирования алкил- и арилтиолов [17,85,170] (схема 1.31).

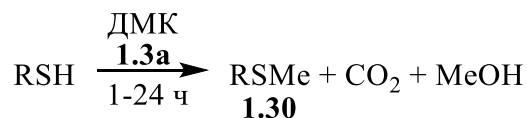



Схема 1.31

Так, в реакциях алифатических и ароматических тиолов с ДМК образуются исключительно метилированные производные **1.30** (таблица 1.12). Тиофенол может реагировать и в отсутствие основания с образованием тиоанизола. Чтобы полностью исключить участие  $\text{RSCO}_2\text{Me}$  как потенциального интермедиата реакции,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SCO}_2\text{Me}$  кипятили в ДМК в отсутствие карбоната калия: спустя 24 ч никакой реакции не наблюдалось, т.е.  $\text{RSCO}_2\text{Me}$  не является интермедиатом в реакциях метилирования с тиолятами.

Таблица 1.12. Взаимодействие тиолов с диметилкарбонатом в присутствии и в отсутствие  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 18-краун-6, кипячение в ДМК (90 °С)

| № | Тиол  | Основание                               | Время, ч | <b>1.30</b> , % |
|---|---|---|----------|-----------------|
| 1 | PhSH  | -                                       | 1        | 27              |
| 2 | PhSH  | $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,<br>18-краун-6 | 4–8      | 84–100          |
| 3 | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$  | $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,<br>18-краун-6 | 8        | 86              |
| 4 | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$  | $\text{K}_2\text{CO}_3$                 | 24       | 34              |
| 5 |  | $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,<br>18-краун-6 | 8        | 79              |
| 6 | $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$   | $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,<br>18-краун-6 | 8        | 84              |
|   | n=6   |   |          | 82              |
|   | n=5   |   |          | 90              |
|   | n=3   |   |          |                 |

Надежно установлено, что анионы  $\text{RO}^-$  и  $\text{RS}^-$  ведут себя по-разному, по отношению к электрофильным центрам ДМК в реакциях нуклеофильного замещения [170]. Так,  $n$ -октанол при взаимодействии с ДМК в аналогичных условиях дает исключительно  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OCO}_2\text{Me}$  с выходом 65%. Во всех изученных условиях алкоголяты демонстрируют механизм  $\text{V}_{\text{Ac}2}$ , а тиоляты – механизм  $\text{V}_{\text{Alk}2}$ , что обусловлено «жесткостью» O-нуклеофила и «мягкостью» S-нуклеофила.

«Фожазит  $\text{NaY}$ » также был исследован как эффективный катализатор для реакций ДМК с несколькими O,S-бинуклеофильными агентами, такими как о- и п-меркаптофенолы [171] (схема 1.32):

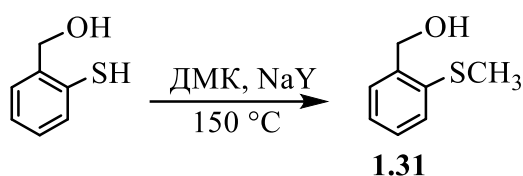


Схема 1.32

Реакции протекали при 150 °С, с высокой хемоселективностью, так как субстраты подвергаются только реакции S-метилирования, не влияя на -ОН или -СО<sub>2</sub>Н фрагменты. Типичная селективность составляла 90–98%. Сравнение метилирования диметилкарбонатом в присутствии основания-катализатора К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> или «Фожазит NaY» показало, что цеолит всегда был менее активным, чем основание. Тем не менее, «Фожазит NaY» был значительно выше по хемоселективности: при 150 °С меркаптобензойные кислоты подвергаются реакциям S-метилирования без воздействия на кислотные группы. Напротив, в присутствии катализатора К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>, конкурентоспособные реакции O- и S-метилирования, этерификации и O-метоксикарбонилирования происходили одновременно. К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> и «Фожазит NaY» привели к сопоставимой селективности исключительно в случае меркаптофенола, где гидрокситиоанизолы были выделены в качестве единственного продукта, выход продукта составил > 90% [171].

#### 1.3.1.4. Реакции с C-нуклеофилами

Кетоны и альдегиды реагируют с ДМК в основных условиях через В<sub>Ac</sub>2 алкоксикарбонилирование [172,173] по схеме 1.33, сравнение различных катализаторов представлено в таблице 1.13.

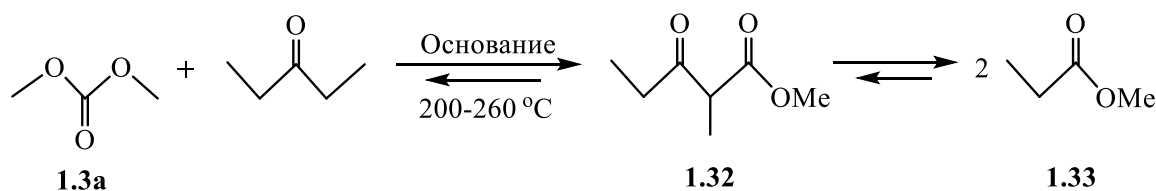


Схема 1.33

Таблица 1.13. Результаты синтеза метилпропионата из ДМК и 3-пентанона, время реакции – 5 ч

| № | Основание          | Конверсия, % | Селективность, % |             |
|---|--------------------|--------------|------------------|-------------|
|   |                    |              | <b>1.32</b>      | <b>1.33</b> |
| 1 | MgO                | 41           | 11               | 51          |
| 2 | NaOH               | 46           | 17               | 43          |
| 3 | NaOCH <sub>3</sub> | 48           | 24               | 38          |
| 4 | CaO                | 30           | 0                | 45          |

ДАК являются эффективными алкилирующими агентами метиленактивных соединений [17] при высоких температурах (150–180 °С, автоклав). Реакционная способность ДАК ниже, чем у широко применяемых метилгалогенидов и диметилсульфата, но их большое преимущество в меньшей токсичности [85]. В частности, ДАК успешно использовали для алкилирования арилацетонитрилов и метиларилацетатов по α-положению. Действительно, реакции СН<sub>2</sub>-кислотных соединений (таких, как арилацетонитрилы, арилацетаты, эфиры арилоксиуксусных кислот, сульфоны, сульфоксиды и лактоны) с ДАК являются высокоселективными и протекают с образованием единственного моноалкилпроизводного [17,174]. Несмотря на высокую температуру и большой избыток алкилирующего агента (ДАК является также растворителем в этих реакциях), при полной конверсии субстрата селективность образования моноалкилированного продукта часто > 80 % (схема 1.34, таблица 1.14) [85].

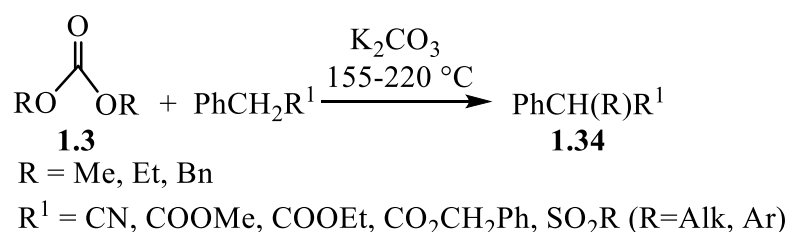


Схема 1.34

Таблица 1.14. Результаты алкилирования метиленактивных соединений диалкилкарбонатами

| № | ДАК, R | Субстрат PhCH <sub>2</sub> R <sup>1</sup>            | Растворитель | Температура реакции, °С | Время, ч | Продукт                                    | Выход, % |
|---|--------|--|--------------|-------------------------|----------|--|----------|
| 1 | Me     | PhCH <sub>2</sub> CN                                 | -            | 180                     | 3.75     | PhCH(Me)CN                                 | 90       |
| 2 | Me     | PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me                 | -            | 220                     | 8,0      | PhCH(Me)CO <sub>2</sub> Me                 | 80       |
| 3 | Et     | PhCH <sub>2</sub> CN                                 | -            | 180                     | 47.5     | PhCH(Et)CO <sub>2</sub> Me                 | 97       |
| 4 | Et     | PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et                 | -            | 220                     | 14.3     | PhCH(Et)CO <sub>2</sub> Et                 | 12       |
| 5 | Bn     | PhCH <sub>2</sub> CN                                 | ДМФА         | 155                     | 6.0      | PhCH(Bn)CN                                 | 82       |
| 6 | Bn     | PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph | ДЭФА         | 177                     | 4.5      | PhCH(Bn)CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph | 83       |

Высокая температура кипения дибензилкарбоната позволяет проводить бензилирование при атмосферном давлении. Молярное соотношение реагентов ДБнК : К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> = 1,0 : 1,1 - 1,5; 2,0, кипячение с обратным холодильником. Лучшими растворителями являются *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтилформамид (ДМФА и ДЭФА соответственно). Кроме того, *O*-бензилирование фенола с помощью ДБнК дает бензилфенил эфир с хорошим выходом [17].

ДМК использовали для селективного моноалкилирования в α-положение лактонов, например, γ-бутиролактона [17,69] (схема 1.35, уравнение 1). Смесь 1:10 (молярное соотношение) γ-бутиролактона и ДМК пропускали через каталитический слой (300 г α-оксида

алюминия, покрытого 5 мас. % ПЭГ 6000 и 5 мас. %  $K_2CO_3$ ) при 180 °С и скорости потока 6,0 мл/ч, конверсия в монометильное производное составила 61%.

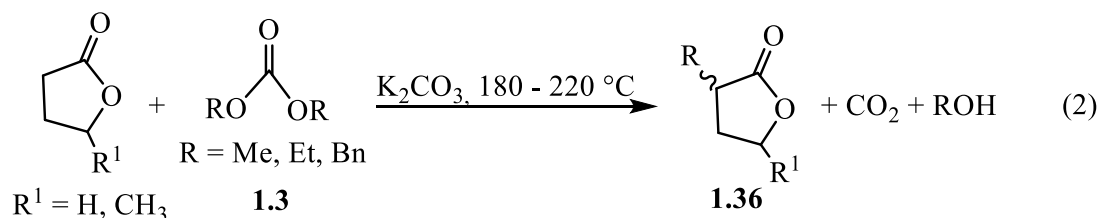
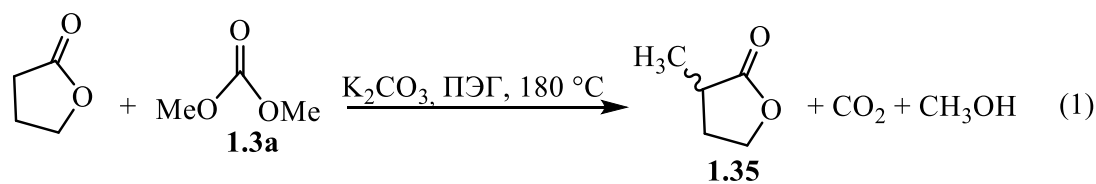


Схема 1.35

Результаты алкилирования  $\gamma$ -валеролактона диалкилкарбонатами (схема 1.35, уравнение 2) представлены в таблице 1.15.

Таблица 1.15. Результаты алкилирования  $\gamma$ -валеролактона диалкилкарбонатами

| № | ДАК, R | Температура реакции, °С | Время, Ч | Конверсия <b>1.36</b> , % | Выход <b>1.36</b> , % |
|---|--------|-------------------------|----------|---------------------------|-----------------------|
| 1 | Me     | 200                     | 24       | 100                       | 90                    |
| 2 | Et     | 210                     | 48       | 100                       | 56                    |
| 3 | Bn     | 200                     | 24       | 98                        | 92                    |

Этот процесс позволяет легко производить дорогостоящие соединения [69].

#### 1.4. Химические свойства фторсодержащих диалкилкарбонатов

В литературе отсутствуют примеры взаимодействия фторсодержащих диалкилкарбонатов с O-, S-, C- нуклеофилами.

##### 1.4.1. Реакции с N-нуклеофилами

Взаимодействие фторсодержащих диалкилкарбонатов с первичными и вторичными аминами не требует применения катализаторов и позволяет получать фторсодержащие карбаматы [71]. Реакционная способность фторсодержащих диалкилкарбонатов зависит от природы использованного амина и возрастает в ряду: ароматические < первичные < вторичные амины (однако, в случае вторичных аминов реакцию проводили в 12 раз дольше) (схема 1.36).

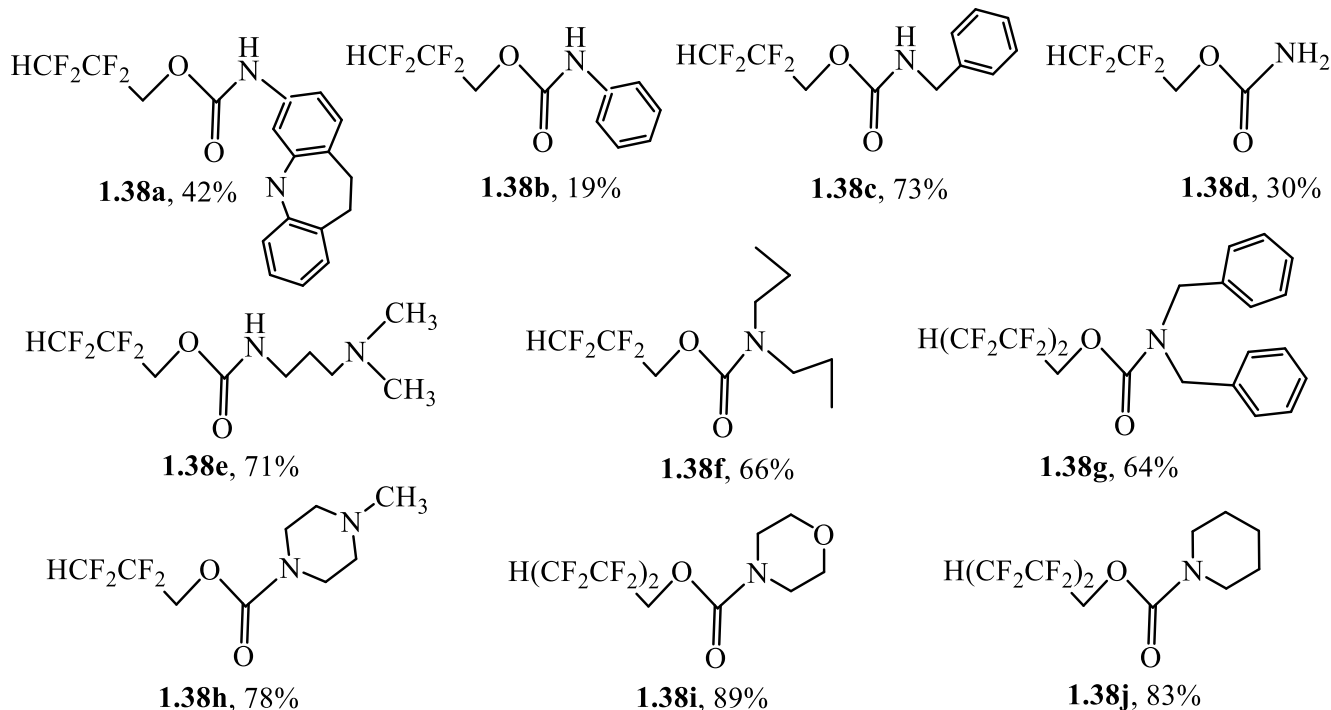
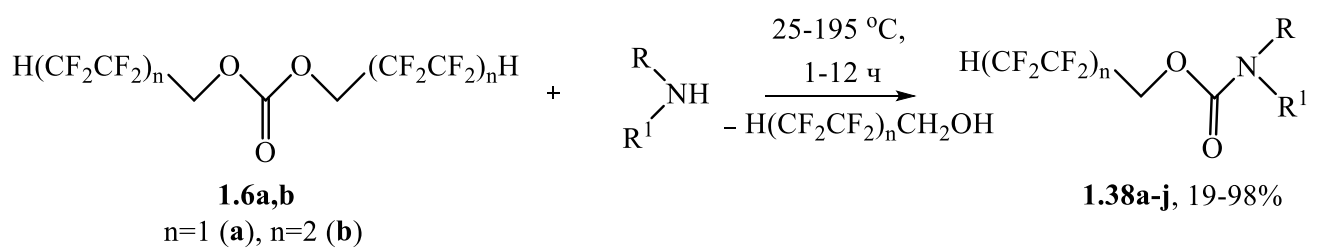


Схема 1.36

Недавно [70] были синтезированы 2 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-*N*-(2-*N'*,*N'*-диметиламино)этилкарбамат и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метилпиперазин-1-карбоксилат с выходами 75% и 78% соответственно, реакции проводили в толуоле при 110 °С в течение 1 ч.

При температуре 200 °С и выше взаимодействие бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната с диаминами протекает с образованием диизоцианатов (схема 1.37) [175,176] в течение 5–14 ч.

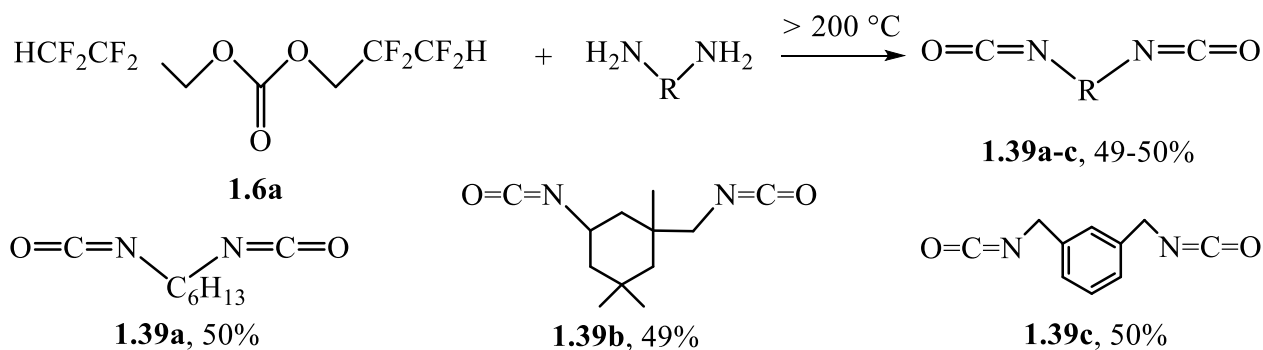


Схема 1.37

Взаимодействие с диаминами при температуре 50–70 °С приводит к получению бискарбаматов (схема 1.38) [175].

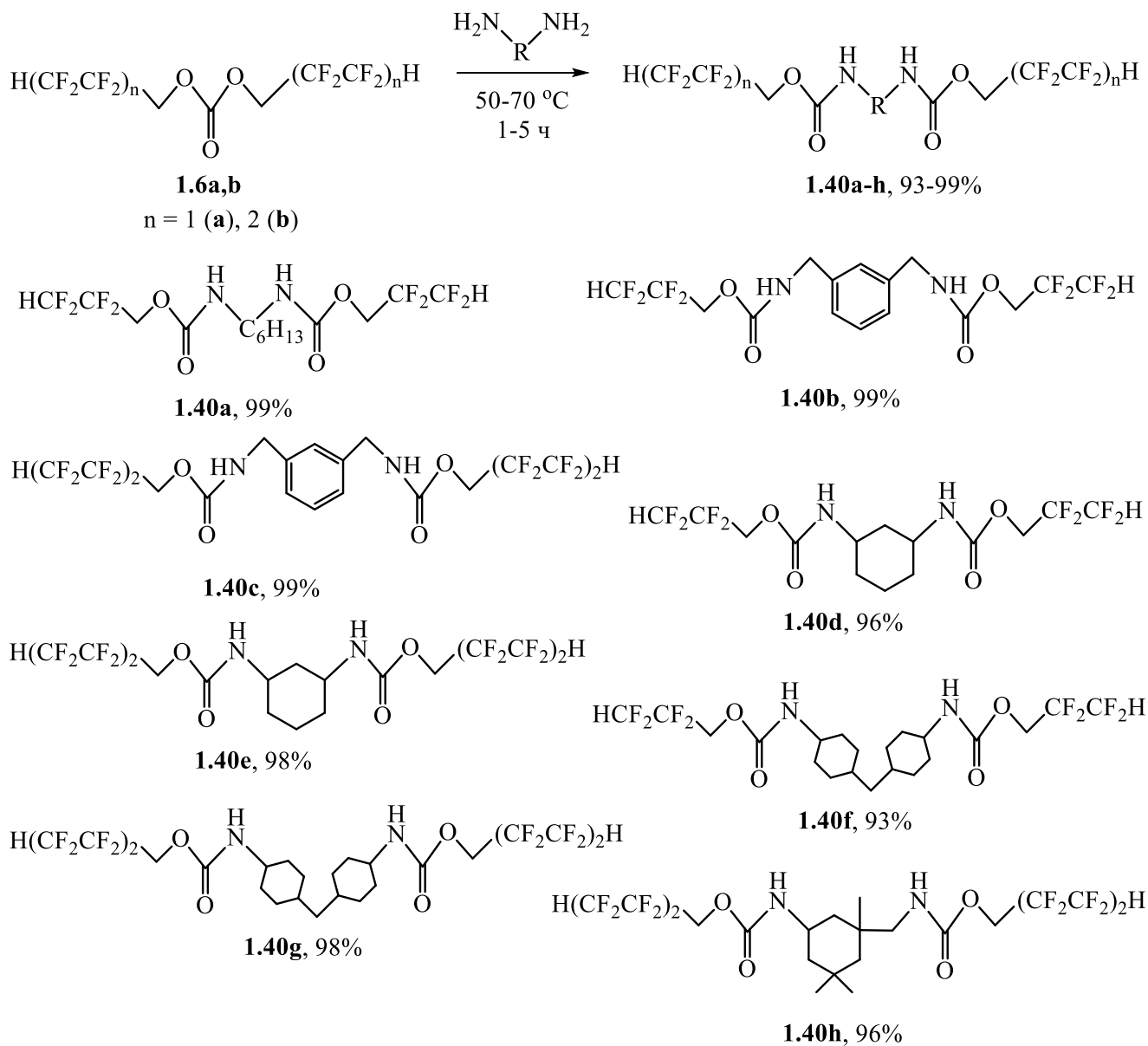


Схема 1.38

\*\*\*

Таким образом, нефторированные ДАК могут выступать в качестве ацилирующих и алкилирующих реагентов в реакциях с С-, S-, О- и N-нуклеофилами, вместо токсичных алкилгалогенидов, фосгена, диалкилсульфатов и т.п. Направление реакции сильно зависит от природы нуклеофила, условий проведения процесса и катализатора. ДМК является самым реакционноспособным среди ДАК. В целом, реакционная способность нефторированных ДАК зависит от силы нуклеофила и возрастает в ряду: S- < О- < N- < С-нуклеофилы.

В отличие от ДАК, карбонаты со фторалкильными заместителями практически не изучены, вероятно, из-за низкой проработанности их препаративных методов получения. По

литературным данным, наблюдается высокая реакционная способность фторсодержащих диалкилкарбонатов с N-нуклеофилами. При этом, ФДАК выступают только в качестве ацилирующих реагентов. Реакции протекают, в основном, с высокими выходами без катализатора. Высокая конверсия полифторированного карбоната в карбамат позволяет эффективно отделить конечный продукт от исходных соединений. Сравнение условий реакций фторированных карбонатов с N-нуклеофилами указывает на более высокую активность ФДАК по сравнению с нефторированными ДАК.

Таким образом, представленный литературный материал демонстрирует большую синтетическую значимость полифторированных и нефторированных ДАК как перспективных соединений для органической химии. Для более значимых выводов о реакционной способности ФДАК имеющих экспериментальных данных пока недостаточно. Необходимо систематически исследовать реакционную способность ФДАК.



## Глава 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Синтез фторсодержащих диалкилкарбонатов

#### 2.1.1. Получение фторсодержащих диалкилкарбонатов реакцией переэтерификации

Впервые подробно исследована реакция переэтерификации ДМК, ДЭК и ДБК 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1. Реакцию проводили в присутствии каталитических количеств кислот и оснований. Как следует из экспериментальных данных, в присутствии катализатора осуществляется эффективная переэтерификация с образованием смеси алкил(полифторалкил)- и бис(полифторалкил)карбоната (схема 2.1).

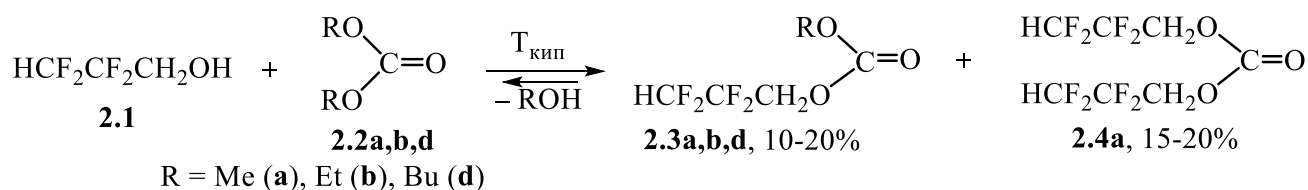


Схема 2.1

Было установлено, что кислоты: серная кислота, три(*втор*-)бутоксислюминий – обычно используемые для переэтерификации в ряду сложных эфиров [177] – не катализируют процесс, а тетраэтоксититан - как эффективная кислота Льюиса, в том числе в реакции переэтерификации, обеспечивает конверсию 7% диэтилкарбоната только в этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат. Анализ экспериментальных данных показывает, что катализ кислотами в случае карбонатов (эфиров угольной кислоты) малоэффективен, по-видимому, из-за более сильного положительного мезомерного эффекта алкоксильных групп.

При участии каталитических количеств оснований, в отличие от использования кислот, реакция переэтерификации ДМК протекает с существенно большей конверсией. При переэтерификации спиртом, конверсия ДМК 2.2 зависит от силы основания, поскольку от этого зависит степень депротонирования полифторалканолом-1 2.1, который под действием основания превращается в алкоксид. Среди карбонатов щелочных металлов наиболее эффективное действие продемонстрировал карбонат цезия, обеспечивающий селективность 77% в реакции образования метил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната 2.3а. Эффективность катализатора оценивали по степени конверсии ДМК. Среди алкоксидов щелочных металлов, которые получали *in situ*, наиболее эффективным оказался алкоксид цезия, обеспечивающий 39%-ный суммарный выход и селективность 55%. В целом, алкоксиды щелочных металлов показали бóльшую эффективность по сравнению с их карбонатами, при этом, как в ряду карбонатов, так и в ряду алкоксидов, сохраняется закономерность увеличения конверсии ДМК в ряду от Li к Cs (таблица 2.1).

Таблица 2.1. Результаты переэтерификации диметилкарбоната 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 в присутствии оснований<sup>а</sup>

| Основание                          | Суммарный выход, % | Соотношение продуктов, %   |   |
|------------------------------------|--------------------|--|---|
|                                    |                    |  |  |
|                                    |                    | <b>2.3a</b>  | <b>2.4a</b>   |
| Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>    | 1                  | 67   | 33  |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>    | 18                 | 62   | 38  |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>     | 27                 | 55   | 45  |
| Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>    | 45                 | 77   | 23  |
| LiOR                               | 31                 | 81   | 19  |
| NaOR                               | 24                 | 68   | 32  |
| KOR                                | 37                 | 66   | 34  |
| CsOR                               | 39                 | 45   | 55  |
| NMe <sub>4</sub> OH                | 46                 | 81   | 19  |
| Имидазол                           | 0                  | –  | –   |
| 4-Диметиламинопиридин              | 0                  | –  | –   |
| 1,8-диазобисцикло[5.4.0]ундец-7-ен | 45                 | 77   | 23  |

<sup>а</sup>Мольное соотношение спирт : ДМК : катализатор = 1 : 0.85 : 0.15, реакцию проводили при температуре кипения выделяющегося метилового спирта, после отгонки метанола продукты собирали и подвергали фракционной перегонке. Соотношение продуктов оценивали по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

Наиболее эффективным основанием оказался гидроксид тетраметиламмония, обеспечивающий селективность 81% продукта **2.3a** при 46%-ном суммарном выходе реакции. Равную эффективность показал и 1,8-диазобисцикло[5.4.0]ундец-7-ен, но с меньшей селективностью, тогда как стандартные основные катализаторы (имидазол и 4-диметиламинопиридин) в данной системе не активны.

Следует отметить, что мажорным продуктом переэтерификации различных ДАК 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 является несимметричный **2.3a**.

Сравнение результатов переэтерификации диалкилкарбонатов в присутствии алкоксида натрия показало, что лучшей реакционной способностью обладает диметилкарбонат (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Результаты переэтерификации диалкилкарбонатов 2,2,3,3-тетрафторпропанолом в присутствии алкоксида натрия<sup>a</sup>

| Диалкилкарбонат   | Суммарный выход,<br>% | Соотношение продуктов, %  |   |
|---|-----------------------|---|---|
|   |                       | $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \end{matrix}$ | $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H} \end{matrix}$ |
|   |                       | <b>2.3a,b,d</b>   | <b>2.4a</b>   |
| $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OMe} \\ \text{OMe} \end{matrix}$ | 24                    | 68 ( <b>2.3a</b> )  | 32  |
| $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OEt} \\ \text{OEt} \end{matrix}$ | 17                    | 90 ( <b>2.3b</b> )  | 10  |
| $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OBu} \\ \text{OBu} \end{matrix}$ | 6                     | 100 ( <b>2.3d</b> )   | 0   |

<sup>a</sup>Результаты оценивали с помощью данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

Реакцию переэтерификации ДАК теломерными спиртами (2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1; 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 и 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанолом-1) провели в соответствии со схемой 2.2.

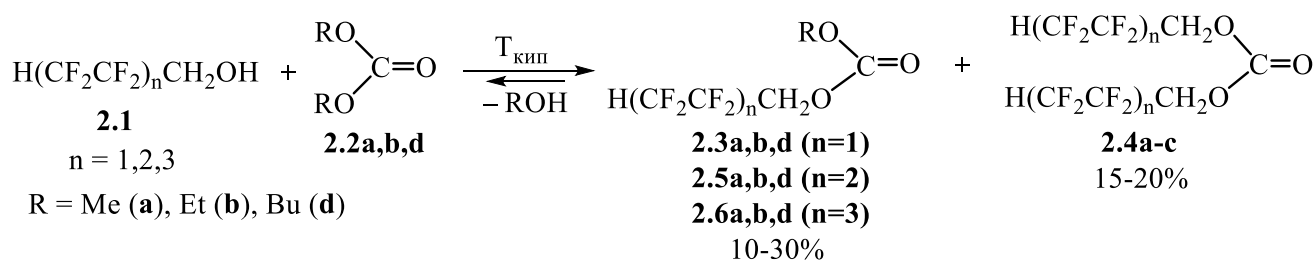


Схема 2.2

Переэтерификация ДАК **2.2** октафторпентанолом-1 протекает эффективно в присутствии как основных, так и кислотных катализаторов. В случае ДМК гидроксиды и алкоксиды обеспечивают достаточно высокую конверсию спирта в симметричный карбонат, при этом соединения натрия показывают повышенную активность по сравнению с соединениями калия. Напротив, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> проявил самую низкую активность среди всех использованных соединений. Наиболее эффективными катализаторами, обеспечивающие наибольшую конверсию спирта в целевой симметричный ФДАК, оказались карбонат калия, гидроксид и алкоксид натрия, а также гидроксид тетраметиламмония. Тетраэтоксититан оказался неэффективным катализатором переэтерификации ДМК. Однако для переэтерификации ДЭК наиболее эффективным катализатором является именно тетраэтоксититан, для ДБК – тетраизопропоксититан. Так, суммарный выход реакции ДЭК с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 в присутствии тетраэтоксититана достиг 77%, а в случае ДБК – 51% (без избытка ДБК). При использовании

тетраизопропоксититана суммарный выход переэтерификации ДБК составил 72% (таблица 2.3). Синтезированные ФДАК разделяли методом ректификационной перегонки.

Таблица 2.3. Результаты переэтерификации диалкилкарбонатов 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 в присутствии различных катализаторов<sup>a</sup>

| Карбонат <b>2.2</b>   | Мольное соотношение спирт : карбонат | Катализатор                        | Суммарный выход, % | Соотношение продуктов, % |             |
|---|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------------|-------------|
|   |                                      |                                    |                    | <b>2.5a,b,d</b>          | <b>2.4b</b> |
| $\begin{array}{c} \text{MeO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{MeO} \end{array}$ <b>(a)</b> | 1 : 0.85                             | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>    | 33                 | 33                       | 67          |
|   |                                      | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>     | 76                 | 4                        | 96          |
|   |                                      | NaOH                               | 76                 | 3                        | 97          |
|   |                                      | KOH                                | 58                 | 30                       | 70          |
|   |                                      | NaOR                               | 78                 | 33                       | 67          |
|   |                                      | KOR                                | 56                 | 33                       | 67          |
|   |                                      | NMe <sub>4</sub> OH                | 74                 | 12                       | 88          |
| Ti(OEt) <sub>4</sub>  | 0                                    | -                                  | -                  |                          |             |
| $\begin{array}{c} \text{EtO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{EtO} \end{array}$ <b>(b)</b> | 1 : 0.85                             | NaOR                               | 68                 | 74                       | 26          |
|   |                                      | Ti(OEt) <sub>4</sub>               | 77                 | 50                       | 50          |
|   | 1 : 0.68                             | Ti(OEt) <sub>4</sub>               | 60                 | 99                       | 1           |
|   | 1 : 0.5                              | NaOR                               | 49                 | 67                       | 33          |
|   |                                      | Ti(OEt) <sub>4</sub>               | 52                 | 71                       | 29          |
| $\begin{array}{c} \text{BuO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{BuO} \end{array}$ <b>(d)</b> | 1 : 0.85                             | NaOR                               | 68                 | 33                       | 67          |
|   |                                      | Ti(OBu) <sub>4</sub>               | 57                 | 100                      | 0           |
|   | 1 : 0.5                              | NaOR                               | 39                 | 100                      | 0           |
|   |                                      | Имидазол                           | 35                 | 100                      | 0           |
|   |                                      | Ti(OEt) <sub>4</sub>               | 51                 | 100                      | 0           |
|   |                                      | Ti(O <i>i</i> -Pr) <sub>4</sub>    | 72                 | 33                       | 67          |
|   |                                      | Ti(OBu) <sub>4</sub>               | 32                 | 100                      | 0           |
|   |                                      | Al(secBuO) <sub>3</sub>            | 57                 | 100                      | 0           |
|   |                                      | Sn(tBuO) <sub>3</sub>              | 35                 | 100                      | 0           |
|   |                                      | BF <sub>3</sub> •Et <sub>2</sub> O | 34                 | 100                      | 0           |
|   |                                      | SnCl <sub>2</sub> •1,4-диоксан     | 53                 | 92                       | 8           |
| SnCl <sub>4</sub> •ТГФ  | 40                                   | 100                                | 0                  |                          |             |

<sup>a</sup>Количество катализатора 0.15 мол. %, реакцию проводили при температуре кипения выделяющегося спирта, после отгонки спирта продукты собирали и подвергали фракционной перегонке. Соотношение продуктов оценивали по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

Для получения симметричного продукта переэтерификации теоретически необходимо использовать соотношение спирт : карбонат = 1 : 0.5 моль. Однако, поскольку выделяющийся в процессе реакции спирт (метанол, этанол, бутанол) образует азеотропную смесь с его карбонатом, выводя его из зоны реакции, необходим небольшой избыток ДБК, чтобы учесть

потери карбоната в азеотропной смеси со спиртом. Таким образом, было использовано соотношение спирт : карбонат = 1 : 0.85 мол.

В результате реакции переэтерификации различных ДАК исследованными спиртами, наибольший выход был достигнут с участием 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола-1, наименьший - с 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 (таблица 2.4).

Таблица 2.4. Результаты переэтерификации диалкилкарбонатов **2.2** фторсодержащими спиртами **2.1** в присутствии алкоксида натрия при мольном соотношении спирт : диалкилкарбонат = 1 : 0.85<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Соотношение продуктов оценивали по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии

| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{C}-\text{OR} \end{array}$ | Суммарный выход, % | Соотношение продуктов, %  |   |
|--|--------------------|---|---|
|  |                    | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{C}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O} \end{array}$ |
| Для HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                              |                    | Карбонат <b>2.3a,b,d</b>  | Карбонат <b>2.4a</b>  |
| Me ( <b>a</b> )  | 24                 | 68  | 32  |
| Et ( <b>b</b> )  | 17                 | 90  | 10  |
| Bu ( <b>d</b> )  | 6                  | 100   | 0   |
| Для H(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH              |                    | Карбонат <b>2.5a,b,d</b>  | Карбонат <b>2.4b</b>  |
| Me ( <b>a</b> )  | 78                 | 33  | 67  |
| Et ( <b>b</b> )  | 68                 | 74  | 26  |
| Bu ( <b>d</b> )  | 68                 | 67  | 33  |
| Для H(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH              |                    | Карбонат <b>2.6a,b,d</b>  | Карбонат <b>2.4c</b>  |
| Me ( <b>a</b> )  | 63                 | 76  | 24  |
| Et ( <b>b</b> )  | 65                 | 67  | 33  |
| Bu ( <b>d</b> )  | 76                 | 74  | 26  |

Близкие температуры кипения 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 и алифатических спиртов являются сопутствующими факторами образования азеотропной смеси (подтверждено нами экспериментально), выводя при этом 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 из зоны реакции. Меньшую реакционную способность 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанола-1 в реакции переэтерификации по сравнению с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 можно объяснить, во-первых, уменьшением нуклеофильности молекулы спирта в целом, из-за наличия двенадцати атомов фтора с отрицательным индуктивным эффектом, во-вторых, потерями продукта при перегонке вследствие его высокой вязкости и температуры кипения и в-третьих, пространственными затруднениями 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанола-1. В случае 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола-1 с увеличением количества атомов углерода в углеводородном заместителе ДАК степень переэтерификации понижается.

Для 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанола-1 наблюдается обратная зависимость, вероятно, вследствие повышенной температуры протекания реакции переэтерификации и большего содержания бутанола-1 в составе азеотропной смеси с 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанолом-1.

Обнаружено, что реакция переэтерификации ДМК рядом теломерных спиртов имеет следующую особенность. Нами проведена серия данных реакций при температуре кипения спиртов в присутствии металлического натрия, при этом отбирали пробы реакционной массы с интервалом 10-30 мин. в течение 2-х часов. Выделяющийся в ходе реакции метанол не отгоняли. С помощью данных газовой хроматографии было установлено, что равновесие реакции переэтерификации достигается в течение первых 10 минут. Дальнейшее кипячение смеси не приводит к повышению конверсии в продукты реакции. Как за 10 минут, так и за 2 часа проведения реакции образуется исключительно смещанный карбонат в количестве 1-5 массовых %. Лишь параллельная отгонка метанола способствует смещению равновесия реакции в сторону продуктов (рисунок 2.1).

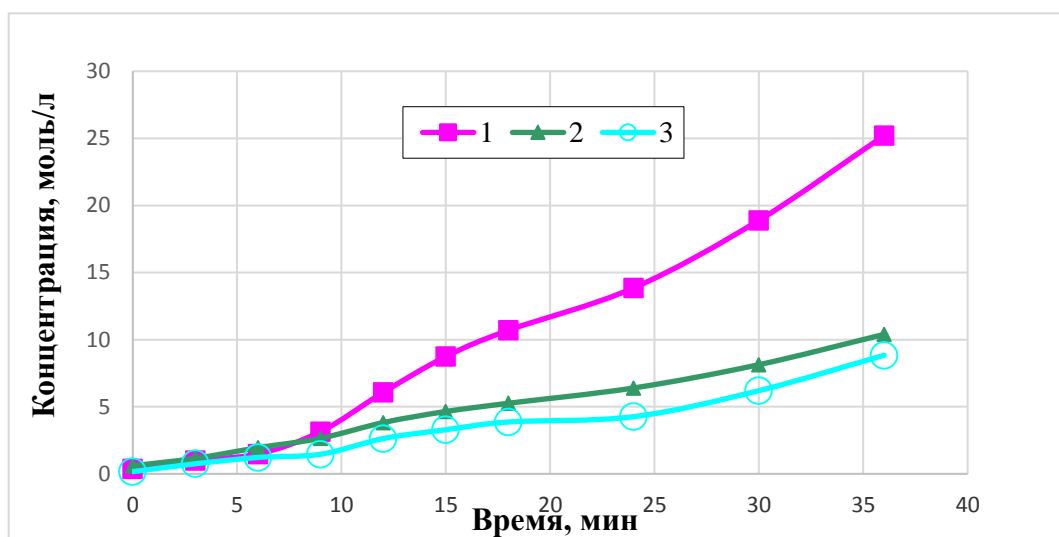


Рисунок 2.1. Влияние постепенной отгонки метанола на концентрацию смешанного карбоната (1 – метил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат; 2 – метил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилкарбонат; 3 – метил-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилкарбонат)

Для сравнения ФДАК с нефторированными ДАК проведена реакция переэтерификации ДМК алифатическими спиртами (схема 2.3). Выбор ДМК для исследования реакции переэтерификации обусловлен тем, что ДМК – первый и наиболее реакционноспособный представитель семейства ДАК [84]. Реакция переэтерификации известна в органической химии как процесс нуклеофильного присоединения – отщепления, катализируемый как кислотами, так и основаниями. Поэтому эффективность переэтерификации диалкилкарбонатов **2.2** определяется присутствием катализатора и зависит от его природы.

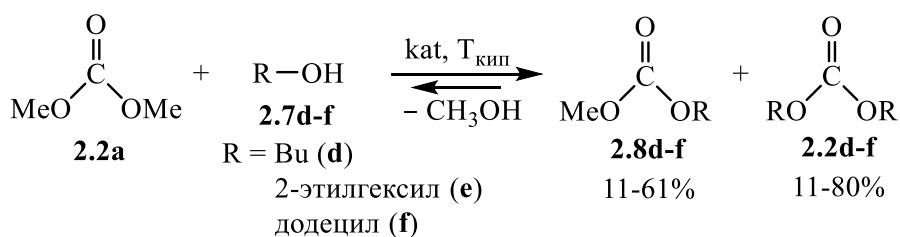


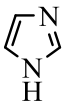
Схема 2.3

Был испытан широкий ряд катализаторов и выявлены наиболее эффективные для получения различных диалкилкарбонатов – практически полезных соединений. Установлено, что варьирование мольного соотношения спирт/ДМК позволяет целенаправленно изменять селективность процесса, сдвигая равновесие реакции в сторону образования несимметричных (**2.8d-f**) или симметричных (**2.2d-f**) ДАК. В присутствии основных катализаторов эффективно протекает реакция переэтерификации ДМК различными алифатическими спиртами, с образованием алкилметилкарбоната и диалкилкарбоната (таблица 2.5). Состав продуктов реакции определен с помощью спектральных и физико-химических методов анализа: спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Продукты разделяли методом ректификационной перегонки. Тетраэтоксид титана продемонстрировал низкую эффективность в качестве катализатора реакции переэтерификации ДМК алифатическими спиртами. Аминные катализаторы (триэтиламин и имидазол) не катализируют реакцию переэтерификации ДМК алифатическими спиртами. Алкоксиды щелочных металлов способствуют протеканию реакции переэтерификации. Наиболее активными катализаторами для реакции переэтерификации ДМК алифатическими спиртами оказались алкоксиды натрия (выход 50–78%) и цезия (51–80%). Установлено, что максимальный выход симметричного продукта, полученного в результате реакции переэтерификации ДМК, составил 80% и достигнут с использованием додецилового спирта в присутствии алкоксида цезия (таблица 2.5, продукт **2.2f**).

Таблица 2.5. Выходы (%) продуктов **2.8d-f** и **2.2d-f**, полученных переэтерификацией диметилкарбоната различными спиртами R-OH

| № | Катализатор | Мольное соотношение ROH/ДМК | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH |             | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(Et)CH <sub>2</sub> OH |             | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH |             |
|---|-------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------|--|-------------|------------------------------------|-------------|
|   |             |                             | <b>2.8d</b>                      | <b>2.2d</b> | <b>2.8e</b>  | <b>2.2e</b> | <b>2.8f</b>                        | <b>2.2f</b> |
| 1 | LiOR        | 1:1                         | 41                               | 27          | 47   | 24          | 53                                 | 28          |
| 2 |             | 2:1                         | 22                               | 53          | 25   | 48          | 27                                 | 56          |
| 3 | NaOR        | 1:1                         | 53                               | 47          | 58   | 33          | 50                                 | 48          |
| 4 |             | 2:1                         | 12                               | 67          | 28   | 65          | 11                                 | 78          |
| 5 | KOR         | 1:1                         | 45                               | 41          | 47   | 23          | 46                                 | 42          |

Продолжение таблицы 2.5

|    |   |         |    |    |    |    |    |    |
|----|---|---------|----|----|----|----|----|----|
| 6  |   | 2:1     | 17 | 60 | 32 | 46 | 19 | 65 |
| 7  | CsOR  | 1:1     | 52 | 42 | 61 | 32 | 51 | 48 |
| 8  |   | 2:1     | 11 | 78 | 33 | 63 | 9  | 80 |
| 9  | Et <sub>3</sub> N   | 1:1/2:1 | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |
| 10 | Ti(OEt) <sub>4</sub>  | 1:1     | 20 | 11 | 15 | 8  | 20 | 11 |
| 11 |   | 2:1     | 10 | 20 | 11 | 16 | 11 | 20 |
| 12 |  | 1:1/2:1 | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |

Таким образом, прямая переэтерификация ДАК соответствующими спиртами обеспечивает возможность препаративного получения как нефторированных, так и ФДАК. При этом полученные нефторированные карбонаты **2.8** и **2.2** удастся разделить эффективнее, по сравнению со фторсодержащими. Степень переэтерификации ДАК зависит от состава карбоната и, в основном, повышается с увеличением длины как нефторированного радикала, так и фторсодержащего радикала в спирте. Максимальной степени переэтерификации ДМК 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанол-1 способствуют K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH и алкоксид натрия. В случае 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола-1 и 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанола-1 сопоставимую конверсию обеспечивают алкоксиды титана(IV). Максимальной степени переэтерификации ДМК алифатическими спиртами способствуют алкоксиды натрия и цезия.

### 2.1.2. Получение фторсодержащих диалкилкарбонатов реакцией последовательной переэтерификации алкоксидов титана(IV)

В рамках поиска экологически безопасных подходов к синтезу ФДАК, с учетом успешного использования алкоксида титана в реакциях нуклеофильного присоединения [178], впервые предложен новый бесфосгенный подход, включающий последовательные реакции переэтерификации: сначала коммерческого алкоксида титана(IV) фторсодержащим спиртом, затем полученного *in situ* смешанного алкоксида титана(IV) дифенилкарбонатом (ДФК) (схема 2.4).



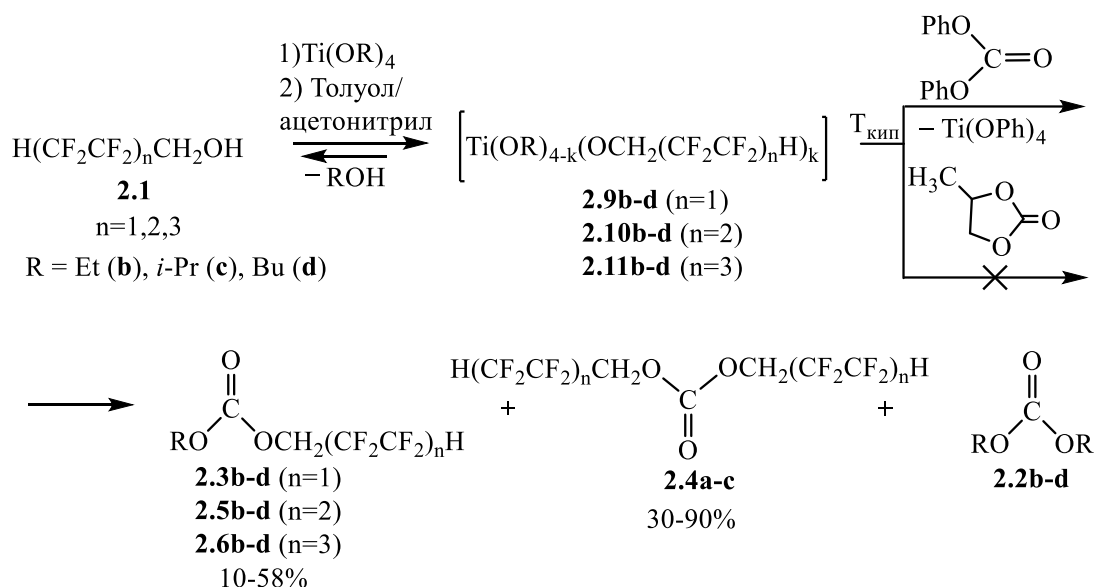


Схема 2.4

Тетракис(2,2,3,3-тетрафторпропоксид) титана в литературе не известен, поэтому первоначально была предпринята попытка его получения путем переэтерификации коммерческих алкоксидов титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 (схема 2.4, соединения **2.9**). Переэтерификация 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 протекает в две стадии. В результате первой реакции переэтерификации образуются *in situ* смешанные алкоксиды **2.9**, которые затем переэтерифицируются органическим карбонатом. Ранее [179] для этой цели эффективно показал себя пропиленкарбонат, но при взаимодействии с алкоксидами **2.9** реакции не наблюдалось. По-видимому, 1,2-пропандиол в составе пропиленкарбоната, как более слабая кислота Бренстеда, не компенсирует повышенные кислотные свойства 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1.

Как следует из полученных данных, достичь полной переэтерификации алкоксидов титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 иДФК не удалось. По данным анализа состава отгоняемых фракций, вместе с алифатическим спиртом из реакционной массы отгоняется и 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1, уменьшая тем самым, степень переэтерификации. В случае реакции с тетрабутоксититаном увеличение мольного избытка 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 не приводит к увеличению конверсии в симметричный **2.4a**.

Поскольку в результате первой реакции переэтерификации образующиеся смешанные алкоксиды **2.9b-d** нестабильны при хранении, их переэтерифицировалиДФК без выделения. Как следует из полученных данных, фенол в составеДФК как более сильная кислота Бренстеда, по сравнению с теломерным спиртом, способен переэтерифицировать все спирты в составе смешанного алкоксида **2.9b-d**. В результате реакции с общим выходом 80–90% получается смесь из трех продуктов: несимметричного карбоната **2.3b-d**, бис(полифторалкил)карбоната **2.4a** и диалкилкарбоната **2.2b-d**. Варьирование мольного соотношения 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 :

алкоксид титана (таблица 2.6) позволяет целенаправленно изменять селективность образования несимметричного или бис(полифторалкил)карбоната.

Таблица 2.6. Результаты последовательной переэтерификации алкоксидов титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 и дифенилкарбонатом<sup>a</sup>

| №                                   | Молярное соотношение<br>HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH :<br>Ti(OR) <sub>4</sub> | Суммарный выход,<br>% | Соотношение продуктов, % |             |             |
|-------------------------------------|--|-----------------------|--------------------------|-------------|-------------|
|                                     |  |                       |                          |             |             |
|                                     |  |                       | <b>2.3b</b>              | <b>2.4a</b> | <b>2.2b</b> |
| Использование Ti(OEt) <sub>4</sub>  |  |                       |                          |             |             |
| 1                                   | 2 : 1  | 80                    | 67                       | 12          | 21          |
| 2                                   | 4 : 1  | 80                    | 61                       | 25          | 14          |
| 3                                   | 10 : 1   | 82                    | 40                       | 56          | 4           |
| Использование Ti(OiPr) <sub>4</sub> |  |                       | <b>2.3c</b>              | <b>2.4a</b> | <b>2.2c</b> |
| 4                                   | 2 : 1  | 80                    | 43                       | 39          | 18          |
| 5                                   | 4 : 1  | 83                    | 42                       | 42          | 16          |
| 6                                   | 10 : 1   | 88                    | 22                       | 58          | 20          |
| Использование Ti(OBu) <sub>4</sub>  |  |                       | <b>2.3d</b>              | <b>2.4a</b> | <b>2.2d</b> |
| 7                                   | 2 : 1  | 80                    | 40                       | 2           | 58          |
| 8                                   | 4 : 1  | 81                    | 46                       | 0           | 54          |
| 9                                   | 10 : 1   | 82                    | 49                       | 0           | 51          |

<sup>a</sup>Соотношение продуктов оценивали по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

Продукты идентифицировали с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H по сигналам метиленовых групп: например, в диэтилкарбонате наблюдается характерный сигнал (квадруплет) при 4.20 м.д., в этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонате – при 4.66 м.д., в бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонате – при 4.77 м.д. (триплеты) (рисунок 2.2).

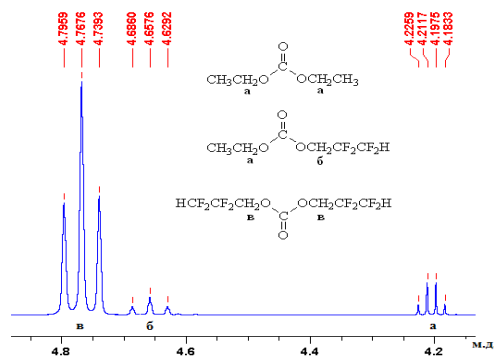
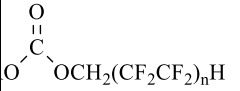
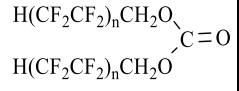
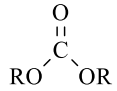


Рисунок 2.2. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H продуктов взаимодействия тетраэтоксититана с 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 и дифенилкарбонатом

Последовательная переэтерификация алкоксидов титана(IV) различными теломерными спиртами протекает в соответствии со схемой 2.4, результаты приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Результаты последовательной переэтерификации алкоксидов титана(IV) полифторалканолом-1 и дифенилкарбонатом<sup>a</sup>

| №   | Молярное соотношение<br>(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> OH :<br>Ti(OR) <sub>4</sub> :<br>(PhO) <sub>2</sub> C=O | Ti(OR) <sub>4</sub> ,<br>R | Суммарный<br>выход, % | Соотношение продуктов, %   |   |   |
|---|---|----------------------------|-----------------------|--|---|---|
|   |   |                            |                       |  |  |  |
| Для HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                 |   |                            |                       | <b>2.3</b>   | <b>2.4a</b>   | <b>2.2</b>  |
| 1   | 10:1:1.7  | Et ( <b>b</b> )            | 84                    | 40   | 56  | 4   |
| 2   | 10:1:1.7  | <i>i</i> -Pr ( <b>c</b> )  | 89                    | 22   | 58  | 20  |
| 3   | 10:1:1.7  | Bu ( <b>d</b> )            | 82                    | 49   | 0   | 51  |
| Для H(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH |   |                            |                       | <b>2.5</b>   | <b>2.4b</b>   | <b>2.2</b>  |
| 4   | 6.15:1:1.7  | Et ( <b>b</b> )            | 90                    | 28   | 72  | 0   |
| 5   | 6.15:1:1.7  | <i>i</i> -Pr ( <b>c</b> )  | 93                    | 24   | 73  | 3   |
| 6   | 6.15:1:1.7  | Bu ( <b>d</b> )            | 86                    | 40   | 44  | 16  |
| Для H(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH |   |                            |                       | <b>2.6</b>   | <b>2.4c</b>   | <b>2.2</b>  |
| 7   | 4:1:1.7   | Et ( <b>b</b> )            | 91                    | 19   | 81  | 0   |
| 8   | 4:1:1.7   | <i>i</i> -Pr ( <b>c</b> )  | 95                    | 12   | 83  | 5   |
| 9   | 4:1:1.7   | Bu ( <b>d</b> )            | 87                    | 47   | 45  | 8   |

<sup>a</sup>Соотношение продуктов оценивали по данным газовой хроматографии.

Соотношение между карбонатами зависит не только от состава алкоксида **2.9-2.11**, но и от строения алифатического спирта. С увеличением степени переэтерификации количество ФДАК в смеси продуктов растет. При этом, в случае этоксисодержащего алкоксида **2.9b**, количество ДЭК **2.2b** заметно уменьшается, в то время как в случае изопропоксисодержащего алкоксида **2.9c**, количество диизопропилкарбоната **2.2c** не изменяется. В случае бутоксисодержащего алкоксида **2.9d**, несмотря на образование единственного ФДАК – бутил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.3d**, отделить его от ДБК **2.2d** фракционной перегонкой не удалось.

Молярное соотношение полифторалканол-1 : титанат : ДФК, необходимое для наиболее высокой конверсии полифторалканолола-1 в бис(полифторалкил)карбонат **2.4** было экспериментально установлено и подтверждено данными элементного анализа алкоксидов **2.9-2.11**. Из экспериментальных данных следует, что наибольшая переэтерификация алкоксида титана(IV) полифторалканолом-1 достигается только в случае тетраэтокси- и тетраизопропоксититана (таблица 2.7). Степень переэтерификации тетрабутоксититана не превысила 50%, поскольку, вероятно, бутанол-1 образует азеотропную смесь с большим

содержанием полифторалканола-1, удаляя его из реакционной массы. Выход целевых продуктов достигает 50–80%.

Установлено, что введение избытка 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 по отношению к алкоксидам титана(IV) больше 10 : 1 не обеспечивает выход бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.4a** более 51%. Вероятной причиной такого невысокого выхода являются азеотропная смесь 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 с этанолом, изопропанолом или бутанолом – образующимися в ходе реакций (таблица 2.8).

Таблица 2.8. Азеотропные растворы этилового и изопропилового спиртов

| № | Компоненты азеотропного раствора  | Азеотропный раствор     |                                       |
|---|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
|   |                                   | Температура кипения, °С | Содержание первого компонента, вес. % |
| 1 | Этиловый спирт + толуол           | 77                      | 69.2                                  |
| 2 | Этиловый спирт + ацетонитрил      | 81.9                    | 56                                    |
| 3 | Изопропиловый спирт + толуол      | 80.6                    | 69                                    |
| 4 | Изопропиловый спирт + ацетонитрил | 74.5                    | 48                                    |

Для наиболее эффективного протекания реакции необходимо удалять нефторированные спирты из реакционной массы в полном объеме. Проанализировав справочные данные азеотропных смесей с этиловым и изопропиловым спиртом (таблица 2.8) [180], были выбраны соразтворители (толуол, ацетонитрил) и в присутствии каждого из них была проведена реакция последовательной переэтерификации тетраэтоксид- и тетраизопропоксититана 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 (схема 2.4, таблица 2.9).

Таблица 2.9. Результат получения **2.4a** в присутствии соразтворителей<sup>a</sup>

| № | Соразтворитель | Количество, моль | Селективность образования <b>2.4a</b> , % |
|---|----------------|------------------|---|
| 1 | –              | –                | 56–58                                     |
| 2 | Толуол         | 0.09             | 64–66                                     |
| 3 |                | 0.14             | 70–74                                     |
| 4 |                | 0.21             | 77–80                                     |
| 5 |                | 0.28             | 78–80                                     |
| 6 |                | 0.19             | 68–73                                     |
| 7 | Ацетонитрил    | 0.29             | 83–88                                     |
| 8 |                | 0.42             | 92–96                                     |
| 9 |                | 0.58             | 92–97                                     |

<sup>a</sup>Реакцию проводили при молярном соотношении 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 : Ti(OR)<sub>4</sub> (R=Et, *i*-Pr) :ДФК = 0,22 : 0,044 : 0,075.

В результате введения дополнительного растворителя в реакционную массу, конверсию 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 в бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат **2.4a** удалось существенно

повысить. Оптимальное количество соразтворителя установлено экспериментальным путем. В случае введения толуола конверсия в симметричный **2.4a** составила 70–80%, ацетонитрила – 90–97%. С учетом экспериментальных данных, нами был масштабирован синтез симметричного карбоната 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 до килограммовых количеств и наработан **2.4a** в количестве > 30 кг, для потребностей российского рынка. Получен акт внедрения (приложение 1).

Таким образом, последовательные реакции переэтерификации алкоксидов титана(IV) на основе полифторалканола-1 приводят к получению смесей несимметричных и бис(полифторалкил)карбонатов. Выход целевого продукта – бис(полифторалкил)карбоната (на основе теломерных спиртов n=2 и n=3) – составляет 60–80%. Показано, что реакционная способность фторсодержащих спиртов в реакции переэтерификации с алкоксидами титана(IV) возрастает в ряду: 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 < 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанол-1 < 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанол-1, при этом реакционная способность алкоксидов титана(IV) уменьшается в ряду: тетраизопропоксититан > тетраэтоксититан > тетрабутоксититан. Для синтеза ФДАК на основе теломерного спирта n=1 разработан отдельный метод, учитывающий состав азеотропного раствора и позволяющий селективно получать **2.4a** с выходом до 90%. В данной работе разработаны и оптимизированы экологически безопасные препаративные методы синтеза ФДАК, позволяющие получать целевые соединения в килограммовых количествах.

## 2.2. Реакционная способность диалкилкарбонатов

С целью выявления особенностей реакционной способности фторсодержащих диалкилкарбонатов, проведены реакции с аминами и спиртами.

### 2.2.1. Взаимодействие с первичными и вторичными аминами

Проведено амидирование ФДАК – как несимметричных, так и симметричных, в том числе синтезированных нами впервые (схема 2.5).

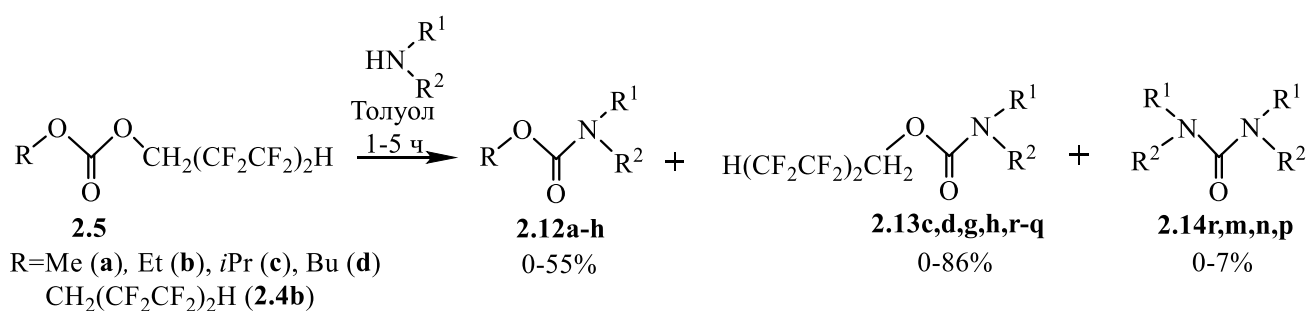
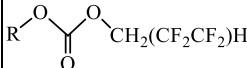
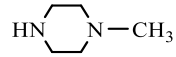
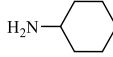
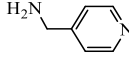
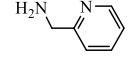
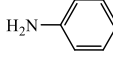


Схема 2.5

ФДАК с двумя фторсодержащими заместителями при карбонатной группе (**2.4b**), продемонстрировал высокую реакционную способность, реагируя практически количественно, в

основном, со всеми используемыми аминами. ДАК с одним фторсодержащим заместителем при карбонатной группе **2.5a-d** проявили меньшую реакционную способность, выход продукта составил до 55% (таблица 2.10).

Таблица 2.10. Результаты амидирования фторсодержащих диалкилкарбонатов, кипячение в толуоле<sup>a</sup>

| №  |   | Амин  | Время реакции, ч | Карбамат | Соотношение продуктов, % |             |             |
|----|--|---|------------------|----------|--------------------------|-------------|-------------|
|    |  |   |                  |          | <b>2.12</b>              | <b>2.13</b> | <b>2.14</b> |
| 1  | Me ( <b>a</b> )  | H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>    | 1                | <b>a</b> | 87                       | 0           | 0           |
| 2  |  | H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 1                | <b>b</b> | 89                       | 0           | 0           |
| 3  | Et ( <b>b</b> )  | H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>    | 1                | <b>c</b> | 65                       | 3.2         | 0           |
| 4  |  | H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 1                | <b>d</b> | 65                       | 3.4         | 0           |
| 5  | <i>i</i> Pr ( <b>c</b> )   | H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>    | 1                | <b>e</b> | 37                       | 0           | 0           |
| 6  |  | H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 1                | <b>f</b> | 37                       | 0           | 0           |
| 7  | Bu ( <b>d</b> )  | H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>    | 1                | <b>g</b> | 19                       | 0           | 0           |
| 8  |  |   | 5                |          | 50                       | 4.7         | 0           |
| 9  |  | H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 1                | <b>h</b> | 24                       | 0           | 0           |
| 10 |  |   | 4                |          | 56                       | 6.3         | 0           |
| 11 | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H<br><b>(2.4b)</b> | H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>    | 1                | <b>r</b> | 0                        | 93          | 3.6         |
| 12 |  | H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>    | 1                | <b>g</b> | 0                        | 90          | 0           |
| 13 |  | H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 1                | <b>k</b> | 0                        | 93          | 0           |
| 14 |  |  | 1                | <b>l</b> | 0                        | 100         | 0           |
| 15 |  |  | 2                | <b>m</b> | 0                        | 92          | 3.4         |
| 16 |  |  | 1                | <b>n</b> | 0                        | 78          | 4           |
| 17 |  |  | 1                | <b>o</b> | 0                        | 96          | 0           |
| 18 |  |  | 2 <sup>b</sup>   | <b>p</b> | 0                        | 57          | 9           |
| 19 |  | HN(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>                                     | 1                | <b>q</b> | 0                        | 100         | 0           |

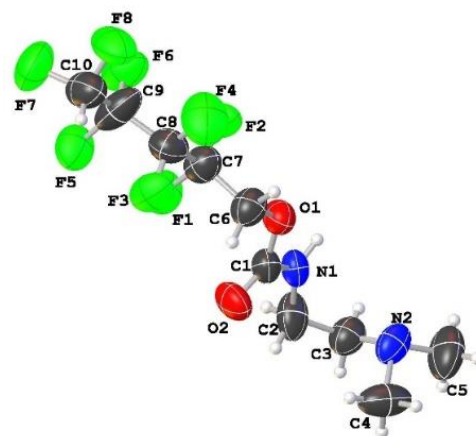
<sup>a</sup>Соотношение продуктов оценивали по данным газовой хроматографии.

<sup>b</sup>Реакцию проводили в присутствии Et<sub>3</sub>N.

Интересно отметить, что в случае взаимодействия с аминами смешанного ФДАК, мажорным продуктом является нефторированный карбамат **2.12**, что указывает на то, что полифторалкокси-группа является хорошей уходящей группой, по сравнению с алкильной

группой. Состав и строение полученных карбаматов подтверждены данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии. 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил *N*-(2-*N'*,*N'*-диметиламино)этилкарбамат **2.13k** получен в виде монокристалла и исследован методом РСА (рисунок 2.3).

Рисунок 2.3. Молекулярная структура  
2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил  
*N*-(2-*N'*,*N'*-диметиламино)этилкарбамата  
**2.13k**



Для сравнения реакционной способности фторсодержащих ДАК с нефторированными ДАК проведено амидирование нефторированных диалкилкарбонатов (схема 2.6).

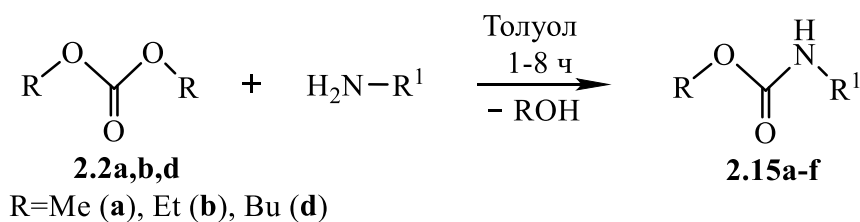


Схема 2.6

Диалкилкарбонаты **2.2**, не содержащие в составе фтор, проявляют низкую реакционную способность во взаимодействии с первичными и вторичными аминами (таблица 2.11).

Без катализатора в среде толуола и времени реакции 1 ч максимальная степень конверсии ДМК в метилкарбамат составила 33%. При аналогичных условиях, степень превращения ДЭЖ в этилкарбамат достигла 13%. ДБК в этих условиях взаимодействовал лишь на 0.5% (по данным газовой хроматографии). Увеличение времени реакции до 2 ч без толуола позволило получить следовые количества этилгептилкарбамата. Увеличение времени реакции до 3.5 ч в присутствии метоксида натрия позволило повысить степень конверсии ДБК в бутилкарбамат до 18%. Увеличение времени реакции до 4 ч повысило степень конверсии ДЭЖ в этилкарбамат до 39%. Проведение реакции амидирования ДБК при температуре кипения ДБК в течение 8 ч привело к 18% конверсии ДБК в бутилкарбамат. Триэтиламин катализировал реакцию амидирования ДБК в среде толуола в течение 4 ч, при этом степень конверсии составила 16%. Среди ДАК, исследованных в реакции амидирования, наибольшую реакционную способность продемонстрировал ДМК.

Таблица 2.11. Результаты амидирования диалкилкарбонатов алифатическими аминами, кипячение в толуоле<sup>а</sup>

| №  |        | Амин   | Время, ч         | Карбамат 2.15 | Конверсия ДАК, % |
|----|--------|--|------------------|---------------|------------------|
|    | R      | R <sup>1</sup>   |                  |               |                  |
| 1  | Me (a) | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1                | a             | 33               |
| 2  |        | -CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>   | 1                | b             | 33               |
| 3  | Et (b) | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1                | c             | 13               |
| 4  |        | -CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>   | 1                | d             | 12               |
| 5  |        | -CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>   | 2 <sup>б</sup>   |               | 0.3              |
| 6  |        | -CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>   | 4.5              |               | 39               |
| 7  | Bu (d) | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1                | e             | 0.5              |
| 8  |        |  | 8 <sup>в</sup>   |               | 18               |
| 9  |        |  | 3.5 <sup>г</sup> |               | 18               |
| 10 |        | -CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>   | 1                | f             | 0.4              |
| 11 |        | -CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>   | 4 <sup>д</sup>   |               | 16               |

<sup>а</sup>Конверсию ДАК оценивали по данным газожидкостной хроматографии.

<sup>б</sup>Кипячение без толуола при 100 °С.

<sup>в</sup>Кипячение без толуола при 203 °С.

<sup>г</sup>Реакцию проводили в присутствии CH<sub>3</sub>ONa.

<sup>д</sup>Реакцию проводили в присутствии Et<sub>3</sub>N.

Таким образом, в реакции с аминами, ФДАК являются более реакционноспособными по сравнению с нефторированными ДАК. Реакционная способность возрастает в ряду: диалкилкарбонат < алкилполифторалкилкарбонат < бисполифторалкилкарбонат. Среди несимметричных ФДАК наиболее реакционноспособным оказался метил(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат. Реакционная способность ФДАК зависит от природы используемого амина и возрастает в ряду: ароматические < первичные < вторичные амины.

### Взаимодействие с имидазолом

Недавно описана реакция алкилирования имидазола диалкилкарбонатами (ДМК, ДЭК, ДБК) с выходами 10–38% [181]. Нами проведено взаимодействие ФДАК с имидазолом в аналогичных условиях (схема 2.7).

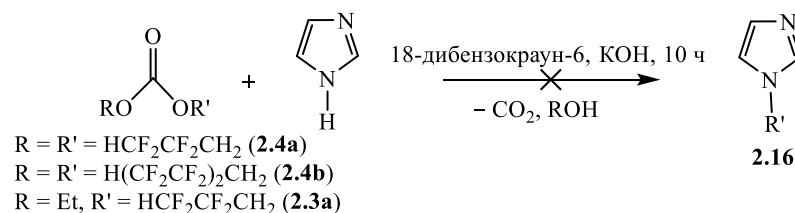


Схема 2.7



В этих условиях реакция алкилирования имидазола ФДАК не протекает вследствие недостаточной нуклеофильности имидазола.

### 2.2.2. Взаимодействие с полимерными аминами

Впервые проведена реакция карбалкоксилирования полимерных аминов ДАК: фторсодержащими и алифатическими. Объектами для исследования реакционной способности ДАК были выбраны полиэтиленполиамины (ПЭПА) – высокомолекулярный (ММ 25 кДа) и низкомолекулярный (ММ 400 Да) (схема 2.8).

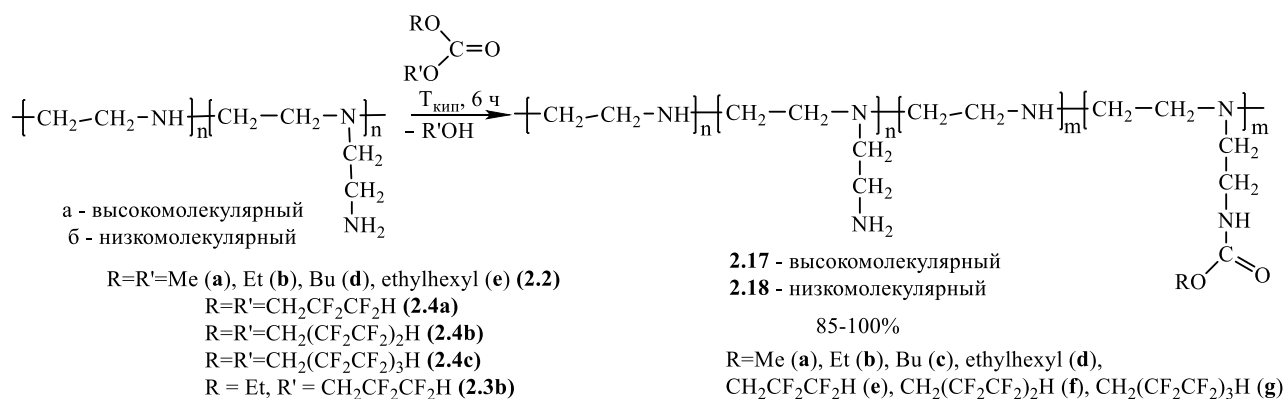


Схема 2.8

Молекула ПЭПА имеет 2 типа атомов азота, способных к карбалкоксилированию – первичный и вторичный. С целью определения наиболее реакционноспособного центра, нами были проведены 2 модельные реакции. Первая модельная реакция – взаимодействие ДМК с диэтилентриамином (ДЭТА), мольное соотношение реагентов и время реакции идентичны взаимодействию ДАК с ПЭПА (схема 2.9).

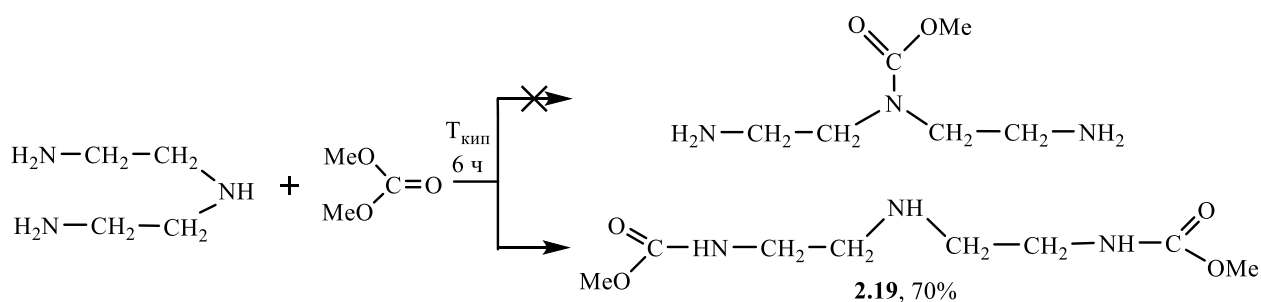


Схема 2.9

В результате реакция прошла по двум первичным атомам азота, что подтверждено данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  (рисунок 2.4) и данными РСА (рисунок 2.5).

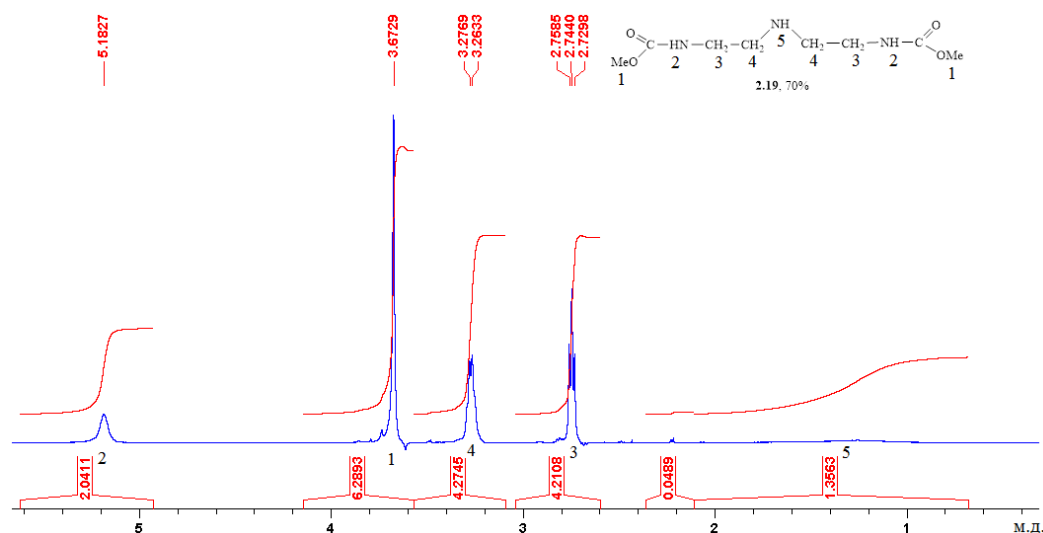


Рисунок 2.4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  диметил(азандиилбис(этан-2,1-диил))дикарбамата (**2.19**), растворитель –  $\text{CDCl}_3$



Рисунок 2.5. Молекулярная структура диметил(азандиилбис(этан-2,1-диил))дикарбамата (**2.19**)

Кроме того, в пользу протекания реакции по первичным атомам азота свидетельствуют литературные данные [182-185]. Использование данных, полученных в результате модельной реакции, позволяет идентифицировать продукты взаимодействия ПЭПА с ДАК.

Вторая модельная реакция – взаимодействие бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.4a** с ДЭТА (схема 2.10).

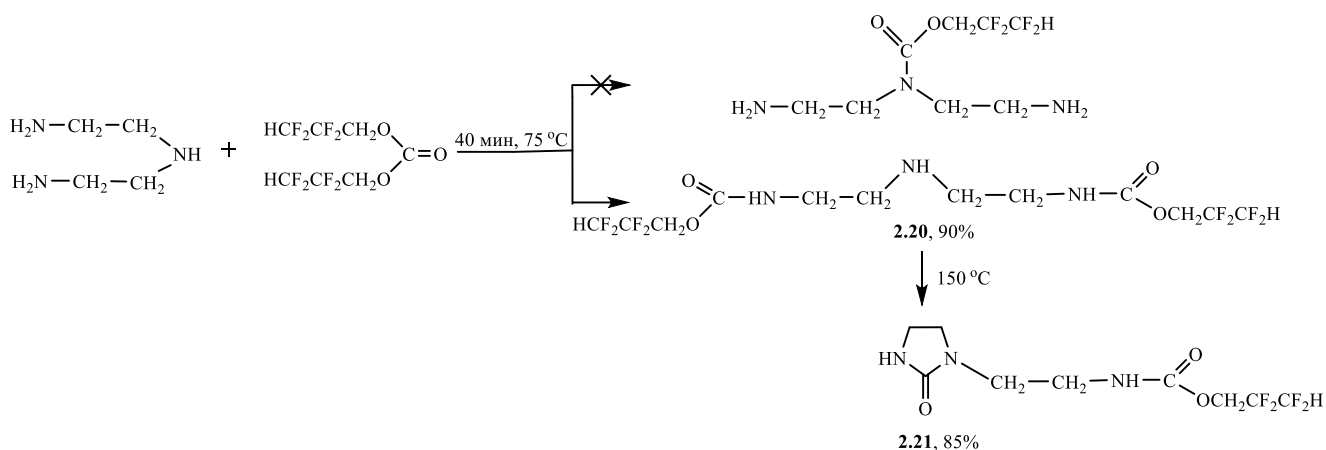


Схема 2.10

В мягких условиях первоначально образуется бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)(азандиилбис(этан-2,1-диил))дикарбамат **2.20**, который при более высокой

температуре циклизуется в 2,2,3,3-тетрафторпропил(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)карбамат **2.21**. Таким образом, было показано, что реакция между бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом и ДЭТА протекает по первичным атомам азота. Кроме того, было подтверждено, что полифторированный бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат более реакционноспособен в реакциях с N-нуклеофилами, по сравнению с ДМК.

ФДАК при взаимодействии с ПЭПА в основном продемонстрировали высокую реакционную способность (таблица 2.12).

Таблица 2.12. Результаты карбалкокислирования полиэтиленполиаминов диалкилкарбонатами<sup>а</sup>

| №  | ПЭПА <sup>б</sup> | $\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \quad \text{O}-\text{R}' \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ |   | №             | Степень карбалкокислирования, % |
|----|-------------------|--|---|---------------|---------------------------------|
|    |                   | R  | R'  |               |                                 |
| 1  | ВМ                | Me   | Me  | <b>2.17a</b>  | 37                              |
| 2  | НМ                |  |   | <b>2.18a</b>  | 24                              |
| 3  | ВМ                | Et   | Et  | <b>2.17b</b>  | 18                              |
| 4  | НМ                |  |   | <b>2.18b</b>  | 12                              |
| 5  | ВМ                | Bu   | Bu  | <b>2.17c</b>  | 25                              |
| 6  | НМ                |  |   | <b>2.18c</b>  | 9                               |
| 7  | ВМ                | CH <sub>2</sub> CH(Et)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> CH(Et)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | <b>2.17d</b>  | 18                              |
| 8  | НМ                |  |   | <b>2.18d</b>  | 15                              |
| 9  | ВМ                | Et   | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H                     | <b>2.17b'</b> | 87                              |
| 10 | НМ                |  |   | <b>2.18b'</b> | 81                              |
| 11 | ВМ                | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H  | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H                     | <b>2.17e</b>  | 85                              |
| 12 | НМ                |  |   | <b>2.18e</b>  | 78                              |
| 13 | ВМ                | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H  | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H     | <b>2.17f</b>  | 76                              |
| 14 | НМ                |  |   | <b>2.18f</b>  | 73                              |
| 15 | ВМ                | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H  | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H     | <b>2.17g</b>  | 29                              |
| 16 | НМ                |  |   | <b>2.18g</b>  | 42                              |

<sup>а</sup>Степень карбалкокислирования рассчитывали по данным элементного анализа.

<sup>б</sup>ВМ – высокомолекулярный, НМ – низкомолекулярный.

В случае использования этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.3b** степень карбалкокислирования достигла 87% (соединение **2.17b'** (Схема 2.8)). При этом, во всех случаях, вязкость полученного полимера практически не изменилась, продукты – вязкие смолы, как и исходные ПЭПА. При использовании несимметричного этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.3b** наблюдается карбэтокислирование. 2,2,3,3-Тетрафторпропоксид-анион, являясь более

хорошо уходящей группой, по сравнению с этоксид-анионом, удаляется в процессе реакции из молекулы карбоната **2.3b** в первую очередь.

Органические диалкилкарбонаты, не имеющие атомов фтора в своем составе, проявляют низкую реакционную способность в реакции карбалкокислирования ПЭПА. Степень карбалкокислирования, которую рассчитывали по данным элементного анализа, не превышает 37%. Состав полученных полимеров охарактеризован данными элементного анализа, а строение подтверждено с использованием ИК-Фурье- и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Реакции карбалкокислирования ПЭПА диалкилкарбонатами были проведены в нескольких параллелях.

Как следует из полученных данных (таблица 2.12), органические диалкилкарбонаты, не имеющие атомов фтора в своем составе, проявляют низкую реакционную способность в реакции карбалкокислирования ПЭПА. Степень карбалкокислирования, которую рассчитывали по данным элементного анализа, не превышает 37%. Состав полученных полимеров охарактеризован данными элементного анализа, а строение подтверждено с использованием ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР  $^1\text{H}$ . Наличие в ИК спектрах соединений **2.17**, **2.18** характеристических полос поглощения  $\text{NHCOOR}$  и  $\text{NHCONH}$  групп подтверждает протекание реакции карбалкокислирования исследуемых образцов ПЭПА диалкилкарбонатами (таблица 2.13).

Таблица 2.13. Полосы поглощения ИК-Фурье спектров ( $\text{cm}^{-1}$ ) и их отнесение для продуктов реакций карбалкокислирования полиэтиленполиаминов

| Соединение   | $\text{CH}_3, \text{CH}_2$ |                     | $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ | $\delta_{\text{ма-яги}} \text{CH}_2$ | $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ | $\delta \text{NH}$ (амид II) | $\nu \text{C=O}$ (амид I) |                  | Амид III | CF                       |                     |
|--------------|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------|----------|--------------------------|---------------------|
|              | $\nu_{\text{анти-симм}}$   | $\nu_{\text{симм}}$ |                                   |                                      |                              |                              | $\text{NHCO}$             | $\text{NHC OOR}$ |          | $\nu_{\text{анти-симм}}$ | $\nu_{\text{симм}}$ |
| <b>2.17a</b> | 2948                       | 2818                | 1460, 1361                        | 777                                  | 3309                         | 1539                         | 1669                      | 1717             | 1265     |                          |                     |
| <b>2.18a</b> | 2936                       | 2878, 2808          | 1487, 1441, 1376, 1358            | 755                                  | 3310                         | 1534                         | 1671                      | 1708             | 1261     |                          |                     |
| <b>2.17b</b> | 2930                       | 2850, 2823          | 1491, 1473, 1430, 1363            | 758                                  | 3297                         | 1550                         | 1662                      |                  | 1262     |                          |                     |
| <b>2.18b</b> | 2939                       | 2880, 2818          | 1494, 1450, 1364                  | 762                                  | 3292                         | 1553                         | 1699                      |                  | 1274     |                          |                     |
| <b>2.17c</b> | 2930                       | 2851, 2823          | 1493, 1449, 1426, 1364            | 762                                  | 3305                         | 1542                         | 1677                      |                  | 1261     |                          |                     |
| <b>2.18c</b> | 2938                       | 2875, 2818          | 1496, 1450, 1363                  | 760                                  | 3296                         | 1553                         | 1700                      |                  | 1274     |                          |                     |
| <b>2.17d</b> | 2931                       | 2872, 2823          | 1494, 1447, 1363                  | 757                                  | 3310                         | 1540                         | 1683                      |                  | 1266     |                          |                     |
| <b>2.18d</b> | 2980, 2940                 | 2836                | 1482, 1430, 1386                  | 776                                  | 3401                         | 1540                         | 1699                      |                  | 1263     |                          |                     |
| <b>2.17e</b> | 2965                       | 2875, 2829          | 1499, 1477, 1430, 1363            | 766                                  | 3336                         | 1539                         | 1722                      | 1779             | 1268     | 1203                     | 1112                |
| <b>2.18e</b> | 2963                       | 2885, 2821          | 1477, 1432, 1363                  | 765                                  | 3337                         | 1540                         | 1722                      | 1791             | 1264     | 1203                     | 1113                |
| <b>2.17f</b> | 2964                       | 2849                | 1499, 1477, 1431, 1362            | 765                                  | 3330                         | 1534                         | 1724                      | 1789             | 1263     | 1174                     | 1131                |

Продолжение таблицы 2.13

|               |                        |               |                           |     |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------------------------|---------------|---------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>2.18f</b>  | 2948                   | 2886,<br>2821 | 1496, 1476,<br>1436, 1362 | 765 | 3336 | 1541 | 1724 | 1792 | 1266 | 1174 | 1131 |
| <b>2.17b'</b> | 2979,<br>2962,<br>2938 | 2835          | 1482, 1445,<br>1429, 1385 | 775 | 3352 | 1538 | 1699 |      | 1263 |      |      |
| <b>2.18b'</b> | 2934                   | 2875          | 1493, 1445,<br>1360       | 760 | 3303 | 1547 | 1690 | 1783 | 1264 | 1198 | 1140 |
| <b>2.17g</b>  | 2946                   | 2891,<br>2838 | 1494, 1476,<br>1432, 1362 | 764 | 3389 | 1552 | 1717 | 1794 | 1266 | 1196 | 1140 |

Основное отличие указанных групп фиксируется в проявлении полос поглощения карбонильных групп [186,187] (Амид I). Наличие остатка С-О-Р повышает частоту карбонильного поглощения, что приводит к наличию в спектрах соединений **2.17a**, **2.18a**, **2.17e**, **2.18b**, **2.17f**, **2.18f**, **2.17g** двух полос поглощения Амид I при 1795–1705 и 1725–1670 см<sup>-1</sup> для NHCOOR и NHCONH, соответственно. Акцепторные фторированные заместители соединений **2.17e**, **2.18e**, **2.17f**, **2.18f**, **2.17g** обуславливают в ИК спектрах сдвиг полос поглощения в сторону больших частот на величину до 132 см<sup>-1</sup>. Для R>CH<sub>3</sub> (**2.17b**, **2.18b**, **2.17c**, **2.18c**, **2.17d**, **2.18d**, **2.17b**) колебания СО групп проявляются в виде неразрешённой сильной широкой полосы поглощения в области 1700–1660 см<sup>-1</sup>. Деформационные колебания NH связей (Амид II) обеих групп NHCOOR и NHCONH наблюдаются в виде уширенной полосы поглощения в диапазоне 1555–1530 см<sup>-1</sup>. Смешанные колебания, включающие колебания OCN и NH связей, обуславливают сдвиг полос поглощения (Амид III) в диапазоне 1260–1275 см<sup>-1</sup>. Присутствие полос поглощения Амид II и Амид III свидетельствует о *транс*-конфигурации амидных групп.

ИК спектр соединения **2.18f** представлен на рисунке 2.6.

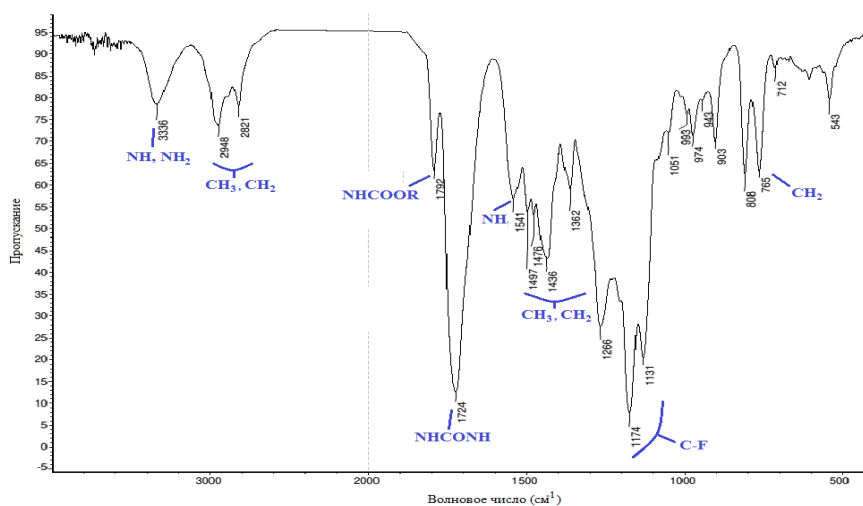


Рисунок 2.6. ИК-спектр продукта взаимодействия полиэтиленполиамина с бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонатом (карбамат **2.18f**)

В ИК спектрах карбалкокислированных полиэтиленполиаминов **2.17**, **2.18** в области 3400–3290 см<sup>-1</sup> проявляется широкая полоса поглощения, соответствующая валентным

колебаниями NH связей. Деформационные колебания первичных и вторичных амино-групп могут проявляться в области  $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ , что накладывается на область колебаний амидных групп. В области  $2980\text{--}2930\text{ см}^{-1}$  и  $2890\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  наблюдаются широкие полосы поглощения сильной и средней интенсивности, характерные для валентных антисимметричных и симметричных колебаний СН связей  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп. Наличие низкочастотной полосы поглощения ( $2835\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ ) в рассматриваемой области обусловлено колебаниями СН связей группы  $\text{-CH}_2\text{-N}<$ . Деформационные колебания  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп проявляются наличием широких полос средней интенсивности в диапазоне  $1499\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ . Маятниковые деформационные колебания  $\text{CH}_2$  групп проявляются узкой полосой малой интенсивности в области  $780\text{--}750\text{ см}^{-1}$ . Валентные антисимметричные и симметричные колебания CF связей проявляются в ИК спектрах соединений **2.17e**, **2.18e**, **2.17f**, **2.18f**, **2.17g**, **2.18g** полосами поглощения в области  $1203\text{--}1174$  и  $1140\text{--}1112\text{ см}^{-1}$ , соответственно.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , например, карбамата **2.18b** (рисунок 2.7) наблюдаются характерные сигналы при 0.98–1.16, 3.97 и 6.22 м.д., соответствующие атомам водорода в карбаматной группе, и сигналы в интервале 2.25–3.33 м.д., соответствующие атомам водорода ПЭПА.

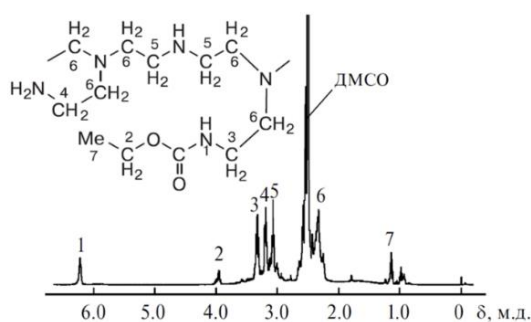


Рисунок 2.7. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  продукта взаимодействия полиэтиленполиамина с диэтилкарбонатом (карбамат **2.18b**)

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  исходного полиэтиленполиамина (высокомолекулярного) представлен на рисунке 2.8.

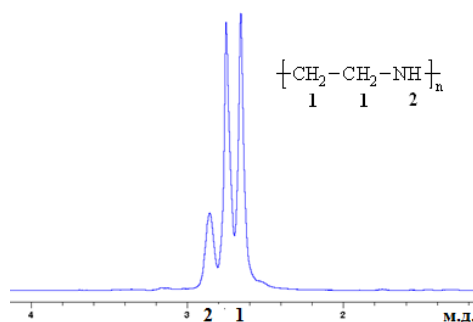


Рисунок 2.8. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  исходного высокомолекулярного полиэтиленполиамина

Таким образом, в ходе данной работы установлено, что фторсодержащие и нефторированные диалкилкарбонаты эффективно участвуют в реакции карбалкоксилирования полиэтиленполиаминов различной молекулярной массы без катализатора. Реакция проходит по первичным атомам азота. Выявлено, что степень функционализации ПЭПА уменьшается с ростом длины алкильного радикала в карбонате. Продукты представляют собой вязкие смолы, как и исходные ПЭПА. Показана высокая реакционная способность фторсодержащих диалкилкарбонатов (несимметричных и бис(полифторалкил)карбонатов) по сравнению с алифатическими. Максимальная степень амидирования достигнута при использовании этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.3b** (при этом происходит карбэтокселирование).

### 2.2.3. Взаимодействие с аминспиртами

Проведена реакция фторсодержащих симметричных диалкилкарбонатов с *N,N'*-диметиламинспиртами (схема 2.11). Из представленных в таблице 2.14 данных следует, что фторсодержащие диалкилкарбонаты проявляют умеренную реакционную способность при взаимодействии с аминспиртами.

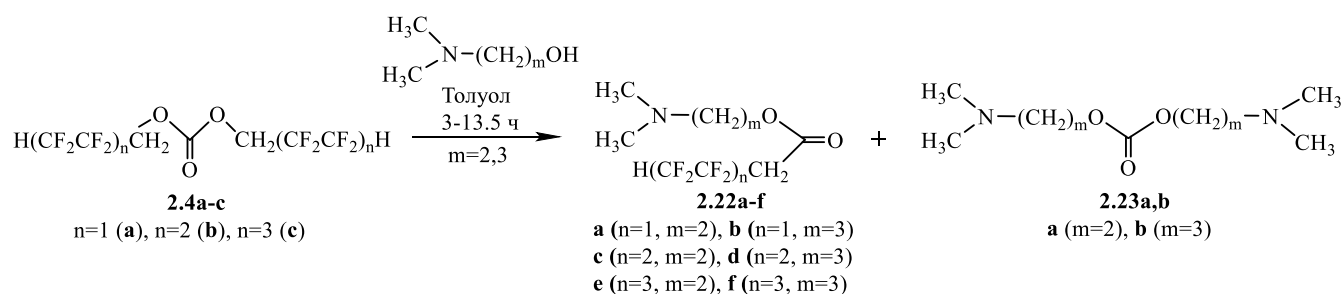


Схема 2.11

С увеличением времени реакции накапливаются алифатические *N,N'*-диметиламиноалкилкарбонаты. Так, при проведении реакции в среде ацетонитрила в течении 13.5 ч конверсия в алифатический аминокарбонат составила 74 %. Эта реакция может быть использована как новый метод получения алифатических *N,N'*-диметиламиноалкилкарбонатов. В целом, реакционная способность симметричных фторсодержащих диалкилкарбонатов при взаимодействии с *N,N'*-диметиламинопропанолом выше, чем - с *N,N'*-диметиламиноэтанолаом. Использование основного катализатора позволяет увеличить конверсию симметричного фторсодержащего диалкилкарбоната во фторсодержащий аминокарбонат. Увеличение времени реакции не повышает конверсию целевого фторсодержащего аминокарбоната, а лишь способствует накоплению алифатического аминокарбоната. Интересно отметить, что в реакциях с *N,N'*-диметиламиноэтанолаом наибольшую реакционную способность продемонстрировал карбонат с наименьшим содержанием атомов фтора, в то время как в реакциях с *N,N'*-диметиламинопропанолом более активен бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат.

Таблица 2.14. Результаты взаимодействия симметричных фторсодержащих диалкилкарбонатов с аминспиртами, кипячение в толуоле<sup>a</sup>

| №   | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_m\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ | Условия реакции        | Продукт  | Соотношение продуктов, % |      |
|---|--|------------------------|----------|--------------------------|------|
|   |  |                        |          | 2.22                     | 2.23 |
| С использованием $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{O}$            |  |                        |          |                          |      |
| 1   | 2  | Et <sub>3</sub> N, 3 ч | <b>a</b> | 28                       | 27   |
| 2   | 3  | 3 ч                    | <b>b</b> | 41                       | 0.2  |
| С использованием $(\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{O}$ |  |                        |          |                          |      |
| 3   | 2  | 3 ч                    | <b>c</b> | 3                        | 0.3  |
| 4   |  | Et <sub>3</sub> N, 3 ч |          | 16                       | 11   |
| 5   | 3  | 3 ч                    | <b>d</b> | 56                       | 3    |
| 6   |  | 9 ч                    |          | 43                       | 15   |
| 7   |  | Ацетонитрил, 13.5 ч    |          | 3                        | 74   |
| С использованием $(\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{O}$ |  |                        |          |                          |      |
| 8   | 2  | Et <sub>3</sub> N, 3 ч | <b>e</b> | 22                       | 0.2  |
| 9   | 3  | 3 ч                    | <b>f</b> | 33                       | 0.3  |
| 10  |  | Et <sub>3</sub> N, 3 ч |          | 46                       | 26   |

<sup>a</sup>Соотношение продуктов оценивали по данным газожидкостной хроматографии.

Таким образом, было показано, что реакции фторсодержащих ДАК с *N,N'*-диметиламинспиртами протекают и в зависимости от условий можно получить несимметричные фторированные или симметричные *N,N*-диметиламиноалкилкарбонаты.

#### 2.2.4. Взаимодействие с фенолом и *пара*-амилфенолом

Проведено взаимодействие ДМК и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната с фенолом, при кипячении в присутствии имидазола в течение 6 ч (схема 2.12).

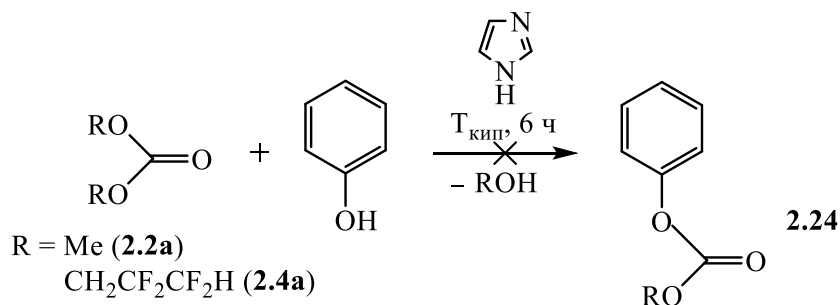
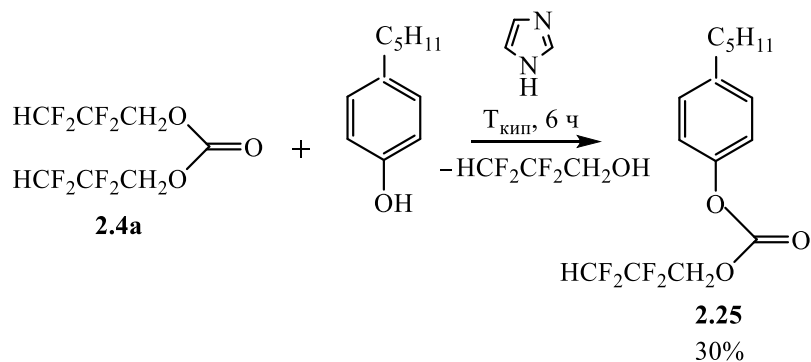


Схема 2.12



В этих условиях взаимодействие ДМК, а также бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната с фенолом не осуществляется, вероятно, вследствие недостаточной нуклеофильности фенола.

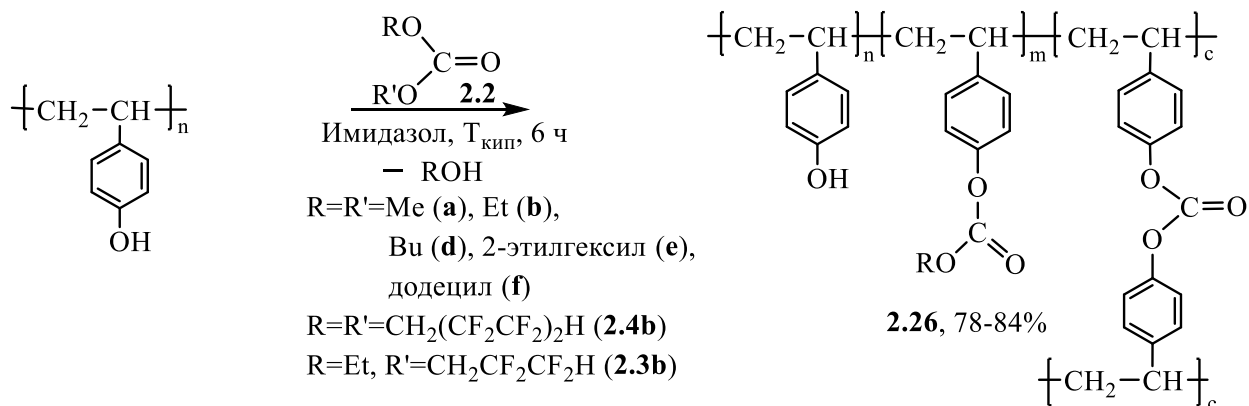
Проведено взаимодействие ДМК и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната с *para*-амилфенолом, при кипячении в присутствии имидазола в течение 6 ч. С ДМК продукт реакции не обнаружен, в то время как с бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом **2.4a** образуется 4-амилфенил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат **2.25**. Выход продукта составил 30% (схема 2.13)



Таким образом показано, что наличие алкильной группы (донорный заместитель) в *para*-положении повышает нуклеофильность фенола.


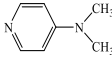

### 2.2.5. Взаимодействие с полимерным спиртом

С учетом того, что реакция нуклеофильного присоединения – отщепления [188] является эффективным методом полимераналогичных превращений и с целью изучения синтетического потенциала фторсодержащих и алифатических ДАК, проведено взаимодействие поли(4-винил)фенола с различными ДАК (схема 2.14). Поли(4-винил)фенол был выбран благодаря полученным экспериментальным данным (раздел 2.2.4), где было показано, что алкильные заместители в *para*-положении фенолов повышают их реакционную способность в реакциях с полифторированными ДАК. В качестве катализатора карбалкокислирования использован имидазол.



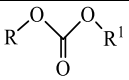
Имидазол был выбран путем сравнения каталитической активности различных оснований (таблица 2.15). Степень замещения гидроксильной группы на карбонатную рассчитывали по данным элементного анализа.

Таблица 2.15. Результаты карбметоксилирования поли(4-винил)фенола диметилкарбонатом, во всех случаях степень сшивки составила 1%.

| № | Катализатор  | Степень карбметоксилирования <b>m</b> , % |
|---|--|---|
| 1 | CH <sub>3</sub> ONa  | 15  |
| 2 | (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N                                  | 13  |
| 3 |  | 22  |
| 4 |  | 20  |
| 5 |  | 18  |

Как следует из полученных данных, реакция переэтерификации протекает эффективно. Увеличение длины углеводородного радикала – повышение температуры кипения карбоната, приводит к повышению степени функционализации поли(4-винил)фенола. Несимметричный этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат **2.3b** продемонстрировал самую высокую степень функционализации благодаря высокой реакционной способности. Симметричный бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат **2.4b** не приводит к продукту карбалкокислирования, разлагаясь на 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанол-1 и углекислый газ, вероятно, из-за еще более высокой реакционной способности, но сшивает поли(4-винил)фенол (таблица 2.16).

Таблица 2.16. Результаты карбалкокислирования поли(4-винилфенола) диалкилкарбонатами<sup>a</sup>

| № |  |   | Продукт      | Степень карбалкокислирования <b>m</b> , % | Степень сшивки <b>c</b> , % |
|---|---|---|--------------|---|-----------------------------|
|   | R   | R'  |              |   |                             |
| 1 | Me  | Me  | <b>2.26a</b> | 22  | 1                           |
| 2 | Et  | Et  | <b>2.26b</b> | 45  | 1                           |
| 3 | Bu  | Bu  | <b>2.26d</b> | 71  | 5                           |
| 4 | 2-этилгексил  | 2-этилгексил  | <b>2.26e</b> | 78  | 11                          |
| 5 | додецил   | додецил   | <b>2.26f</b> | 79  | 12                          |
| 6 | Et  | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H                 | <b>2.26b</b> | 89 <sup>b</sup>                           | 11                          |
| 7 | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H                                   | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H                 | <b>2.26h</b> | 28  | 6                           |
| 8 | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H                   | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H | <b>2.26g</b> | 0   | 1                           |

<sup>a</sup>Степень карбалкокислирования и степень сшивки рассчитывали по данным элементного анализа.

<sup>b</sup>Степень карбэтоксилирования.

Следует отметить, что во всех случаях происходит параллельная реакция сшивки полимера. Степень сшивки растет с ростом углеводородной цепи нефторированного ДАК.

Принимая во внимание сшитое состояние синтезированных продуктов, их состав охарактеризован данными элементного анализа, а строение подтверждено с использованием ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 2.9 изображены ИК-Фурье спектры поли(4-винилфенола) (спектр 1), и продукта его взаимодействия с этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом **2.26b** (спектр 2).

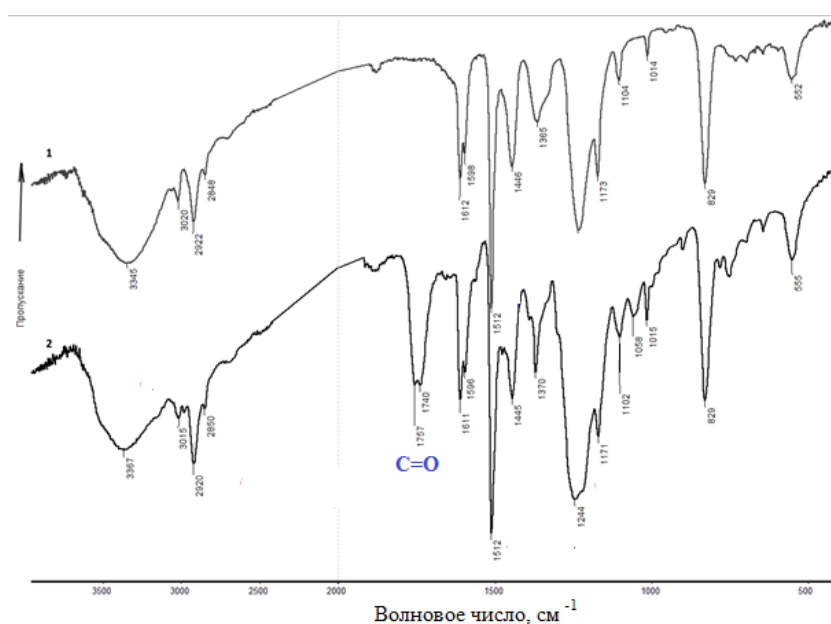
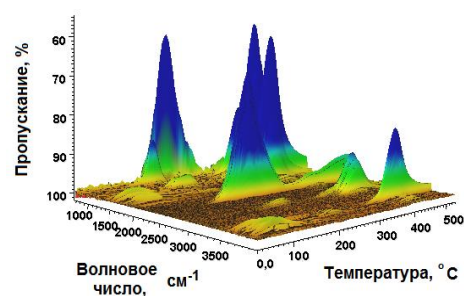


Рисунок 2.9. ИК-Фурье спектры поли(4-винилфенола) (спектр 1), и продукта его взаимодействия с этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом **2.26b** (спектр 2)

На фоне полос поглощения (спектр 1), характерных для поли(4-винилфенола), в области  $1780\text{--}1705\text{ см}^{-1}$  [187] наблюдаются характеристичные полосы поглощения колебаний  $\text{C}=\text{O}$  связи карбонатной группы. Широкая форма полос поглощения или их разрешение на две полосы, может свидетельствовать о наличии двух типов  $\text{C}=\text{O}$  связей, соответствующих карбалкоксо-группам и карбонатным группам сшивки (схема 2.14).

Для подтверждения состава нового карбалкоксилированного полимера был использован термогравиметрический метод анализа. На рисунке 2.10 отображено изменение ИК-спектров продуктов разложения от температуры для карбэтоксилированного поли(4-винил)фенола со степенью функционализации 0.89 (соединение **2.26b**).

Рисунок 2.10. Зависимость ИК-спектров продуктов разложения от температуры для карбэтоксилированного поли(4-винил)фенола **2.26b** со степенью функционализации 0.89



Исследования термogrавиметрическим методом с синхронным анализом по ИК-спектрам продуктов деструкции модифицированного поли(4-винил)фенола со степенью функционализации 0.89 (соединение **2.26b**) выявили, что первый участок потери массы (1.4%) в области 50–150 °С связан с выделением воды. Дальнейшее уменьшение массы образца (12%) наблюдается в интервале 150–350 °С и соответствует деструкции функциональных групп с образованием в качестве основных продуктов углекислого газа, этанола и диэтилкарбоната (схема 2.15). При температуре 350 °С начинается деструкция основной цепи полимера с образованием 4-винилфенола. Таким образом, данные термического анализа с синхронным ИК-спектроскопическим детектированием продуктов деструкции подтверждают полимер-аналогичное превращение ПВФ.

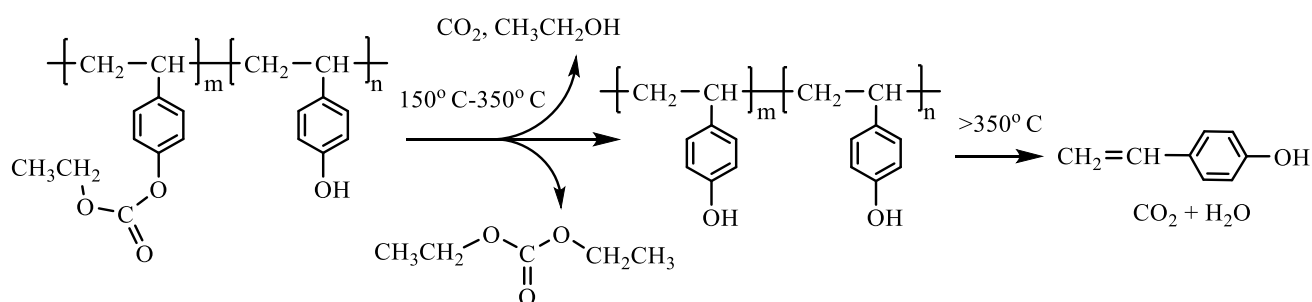


Схема 2.15

Таким образом, с целью поиска новых модифицирующих агентов была исследована реакция ацилирования поли(4-винилфенола) различными фторсодержащими и алифатическими диалкилкарбонатами. Показано, что максимальная степень карбалкоксилирования достигается при использовании смешанного полифторированного карбоната. Установлено, что увеличение длины алкильных заместителей в нефторированных ДАК приводит к повышению степени карбалкоксилирования поли(4-винилфенола).

### 2.3. Способность синтезированных фторсодержащих карбаматов к отверждению эпоксидной смолы ЭД-20

Синтезированные фторсодержащие карбаматы **2.13** и высокомолекулярные карбаматы **2.17** и **2.18** исследованы в качестве отвердителей эпоксидной смолы ЭД-20. Активность полученных карбаматов как катализаторов отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 оценивали с использованием данного метода дериватографии. Взаимодействие смолы с карбаматом проводили при массовом соотношении 1:1 и методом дифференциального термического анализа регистрировали тепловые эффекты реакции отверждения при нагревании смеси. Установлено, что отверждение смолы ЭД-20 карбаматами осуществляется в интервале температур 66–183 °С (таблица 2.17). Термogrавиметрические исследования проводили с использованием TGA/DSC 1 термоанализатора Mettler Toledo на воздухе при скорости нагрева 5 °С/мин.

Таблица 2.17. Данные термогравиметрического анализа взаимодействия некоторых карбаматов с эпоксидной смолой ЭД-20

| Соединение   | Формула | Результаты термогравиметрии |                 |                  |                   |
|--------------|---------|-----------------------------|-----------------|------------------|-------------------|
|              |         | Тепловой эффект, Дж         | Температура, °С |                  |                   |
|              |         |                             | Начало эффекта  | Максимум эффекта | Окончание эффекта |
| <b>2.13k</b> |         | 146.35                      | 66              | 90               | 115               |
| <b>2.13o</b> |         | 218.04                      | 137             | 154              | 172               |
| <b>2.13g</b> |         | 4.49                        | 176             | 178              | 183               |

Установлено, что отверждение смолы ЭД-20 карбаматами на основе полиэтиленполиаминов осуществляется в интервале температур 54–349 °С (таблица 2.18).

Таблица 2.18. Данные термогравиметрического анализа взаимодействия карбаматов на основе полиэтиленполиаминов с эпоксидной смолой ЭД-20

| Соединение   | ПЭПА <sup>a</sup> |   |   | Степень карб-алкокси-лирования, % | Результаты термогравиметрии |                 |                  |                   |
|--------------|-------------------|---|---|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------------|-------------------|
|              |                   | R   | R'  |                                   | Тепловой эффект, Дж         | Температура, °С |                  |                   |
|              |                   |   |   |                                   |                             | Начало эффекта  | Максимум эффекта | Окончание эффекта |
| ПЭПА         | ВМ                | –   | –   | 0                                 | 229.48                      | 53              | 78               | 94                |
| ПЭПА         | НМ                | –   | –   | 0                                 | 200.50                      | 54              | 81               | 98                |
| <b>2.17a</b> | ВМ                | Me  | Me  | 37                                | 146.79                      | 119             | 196              | 237               |
| <b>2.18a</b> | НМ                |   |   | 24                                | 189.79                      | 163             | 198              | 237               |
| <b>2.17b</b> | ВМ                | Et  | Et  | 18                                | 220.29                      | 196             | 249              | 281               |
| <b>2.18b</b> | НМ                |   |   | 12                                | 185.47                      | 54              | 89               | 120               |
| <b>2.17c</b> | ВМ                | Bu  | Bu  | 25                                | 147.41                      | 188             | 226              | 264               |
| <b>2.18c</b> | НМ                |   |   | 9                                 | 225.02                      | 311             | 331              | 349               |
| <b>2.17d</b> | ВМ                | 2-этилгексил  | 2-этилгексил  | 18                                | 278.89                      | 169             | 196              | 221               |
| <b>2.17b</b> | ВМ                | Et  | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H                 | 87                                | 212.60                      | 115             | 152              | 234               |
| <b>2.18b</b> | НМ                |   |   | 81                                | 146.79                      | 119             | 196              | 237               |
| <b>2.17f</b> | ВМ                | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H | 76                                | –                           | 323             | –                | –                 |
| <b>2.17g</b> | ВМ                | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H | 29                                | 146.01                      | 190             | 267              | 303               |

<sup>a</sup>ВМ – высокомолекулярный, НМ – низкомолекулярный.

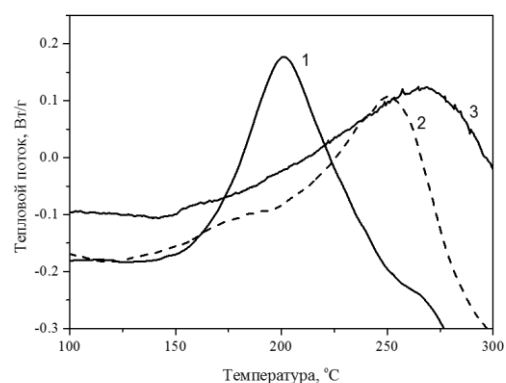
Как следует из представленных данных, при использовании соединений **2.17a**, **2.18a**, **2.17b**, **2.18c**, **2.17c**, **2.18d**, **2.17f**, **2.18b**, **2.17g** для отверждения эпоксидной смолы на кривой ДТА наблюдается один экзопик. Он характеризует непосредственно начало реакции полимеризации. В сравнении с исходными ПЭПА введение карбонатной функциональной группы повышает

температуру начала отверждения эпоксидной смолы. В ряду увеличения молекулярной массы алкильного радикала ( $Me < Et < Bu$ ) среди высокомолекулярных карбаматов наиболее реакционноспособным является О-метилкарбамат ПЭПА **2.17a**: температура начала отверждения составила 119 °С при степени карбметоксилирования 37%. Противоположная ситуация наблюдается среди карбаматов, полученных на основе низкомолекулярного ПЭПА. Наиболее реакционноспособным в реакции отверждения оказался О-этилкарбамат ПЭПА **2.18b**: температура начала отверждения 54 °С при степени карбэтоксилирования 12 % (таблица 2.17).

При использовании в качестве ацилирующих реагентов фторсодержащих карбонатов реакционную способность в реакции отверждения продемонстрировали лишь карбаматы с числом атомов фтора 8 и более (соединения **2.17f** и **2.17g**), при этом степень карбалкоксилирования составила 76 и 29 % соответственно.

Примеры дифференциальных термических кривых отверждения эпоксидной смолы представлены на рисунке 2.11.

Рисунок 2.11. Дифференциальные термические кривые отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 карбаматами **2.18a** (кривая 1), **2.17b** (кривая 2), **2.17g** (кривая 3)



О-Этилкарбамат ПЭПА **2.17b**, несмотря на высокую степень карбэтоксилирования 87%, показал хорошую реакционную способность в реакции отверждения эпоксидной смолы. По-видимому, нуклеофильность атома азота О-алкилкарбаматной функциональной группы понижается по сравнению с аминогруппами, но остается еще достаточной для инициации раскрытия оксиранового цикла. Сравнение температур начала отверждения эпоксидной смолы алифатическими и фторсодержащими карбаматами ПЭПА (таблица 2.18) позволяет сделать вывод, что фторированные карбаматы проявляют более низкую реакционную способность по сравнению с нефторированными в реакции отверждения эпоксидной смолы. По-видимому, это связано с высокой электроноакцепторностью фторсодержащего радикала, значительно понижающего нуклеофильность атома азота полифторалкилкарбаматной функциональной группы.

Таким образом, экспериментально методом дифференциального термического анализа установлена способность полученных в настоящей работе фторсодержащих, в том числе

высокомолекулярных карбаматов инициировать отверждение эпоксидной смолы ЭД-20. При этом температура начала отверждения зависит от строения карбамата и варьируется в пределах от 66 до 183 °С – для фторсодержащих карбаматов и от 54 до 349 °С – для фторсодержащих высокомолекулярных карбаматов.

\* \* \*

Результаты испытаний практически полезных свойств продуктов на основе полифторированных диалкилкарбонатов показывают, что предложенный новый подход полимер-аналогичных превращений с использованием фторсодержащих ДАК является перспективным. Так, выявлена принципиально новая возможность практического использования производных фторсодержащих карбонатов – полифторированных карбаматов – в качестве отвердителей эпоксидных смол и установлена способность высокомолекулярных карбаматов инициировать отверждение эпоксидной смолы ЭД-20.

### Глава 3. Экспериментальная часть

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС») ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре «Bruker DRX-400» ( $^1\text{H}$ , 400 МГц, относительно  $\text{SiMe}_4$ ,  $^{19}\text{F}$ , 376 МГц, относительно  $\text{C}_6\text{F}_6$ ) и на спектрометре «Bruker Avance<sup>III</sup> 500» ( $^1\text{H}$ , 500 МГц, относительно  $\text{SiMe}_4$ ,  $^{19}\text{F}$ , 470 МГц относительно  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $^{13}\text{C}$ , 125 МГц, относительно  $\text{SiMe}_4$ ). 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 С, Н, N был выполнен с помощью элементного анализатора «Perkin Elmer PE 2400» серия II CHN-O EA 1108 и Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Фтор определяли спектрофотометрическим методом. Температуры плавления измерены в открытых капиллярах на аппарате для определения точки плавления «Stuart SMP3».

ГХ анализ проведен с использованием газового хроматографа «Shimadzu GC 2010Plus», с плазменно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (политиметилсилоксан, 5% мас. фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Температура испарителя 250 °С, детектора – 300 °С. Газ-носитель – азот. Вводили 1 мкл растворов образцов с концентрацией 3-5 мг/мл в хлороформе или ацетоне.

Для идентификации использовали:

- газовый хроматограф/масс-спектрометр «Agilent GC 7890A MS 5975 Inert XL EI/CI» с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором, кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (политиметилсилоксан, 5% мас. фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Регистрация масс-спектров в режиме электронной ионизации (70 эВ) при сканировании по полному ионному току в интервале 20–1000 Da; газ-носитель – гелий. Вводили 1.0 мкл растворов образцов с концентрацией 3-5 мг/мл в хлороформе.

- газовый хромато-масс-спектрометр «Trace GC Ultra DSQ II», с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором, кварцевой капиллярной колонкой Thermo TR-5MS (политиметилсилоксан, 5% мас. фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Регистрация масс-спектров в режиме электронной ионизации (70 эВ) при сканировании по полному ионному току в интервале 20–1000 Da; газ-носитель – гелий. Вводили 1.0 мкл растворов образцов с концентрацией 3–5 мг/мл в хлороформе или ацетоне.

Рентгеноструктурное исследование соединений **2.13k** и **2.19** проведено на дифрактометре "Xcalibur 3", оборудованном CCD-детектором, с использованием пакета программ SHELXL-97 [189].

Определение показателя преломления проведено на рефрактометре ИРФ-22 № 621298.

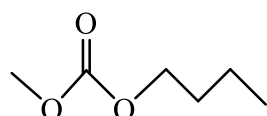


В работе использованы коммерческие продукты: Alfa Aesar (диметилкарбонат, диэтилкарбонат, пропиленкарбонат, дифенилкарбонат, додеканол-1, диэтилентриамин, *N,N*-диметиламинопропанол), Галополимер Пермь (2,2,3,3-тетрафторпропанол-1, 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанол-1, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанол-1), Acros (*N,N*-диметилэтилендиамин), Acros Organics (аллиловый спирт, *N,N*-диметиламиноэтанол), Sigma-Aldrich (2-этилгексанол-1), ООО «Промхимпермь» (тетраэтоксититан), ОАО «Уралхимпласт» (полиэтиленполиамин низкомолекулярный), Aldrich (поли(4-винилфенол), полиэтиленполиамин высокомолекулярный, 4-(диметиламино)пиридин), ФКП «Завод им. Я. М. Свердлова» (смола эпоксидно-диановая неотвержденная марки ЭД-20).

### Синтез несимметричных нефторированных диалкилкарбонатов

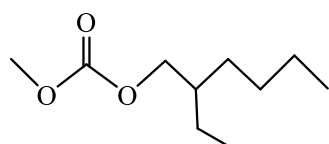
*Общая методика.* В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали смесь 0.52 моль спирта, 0.52 моль диметилкарбоната и 0.08 моль катализатора (в качестве катализатора использовали LiOR, NaOR, KOR, CsOR). Для формирования *in situ* алкоксида лития в реакционную массу добавляли 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. Реакционную массу нагревали до прекращения выделения метанола (метанол собирали), после чего целевые продукты собирали фракционной перегонкой (при атмосферном давлении соединение **2.8d**, при пониженном давлении соединения **2.8e** и **2.8f**).

#### Бутилметилкарбонат (**2.8d**)



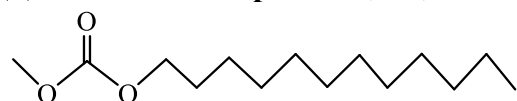
Бесцветная жидкость, выход 48%, т. кип. 151–152 °С/760 Торр,  $n_D^{20}$  1.401. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО $_d$ 6,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.91 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0), 1.40 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.55 м (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.78 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.23 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.1). Найдено, %: С 54.56, Н 9.23.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 54.50, Н 9.15.

#### Метил-2-этилгексилкарбонат (**2.8e**)



Бесцветная жидкость, выход 56%, т. кип. 117–118 °С/5 Торр,  $n_D^{20}$  1.403. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО $_d$ 6,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.90 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0), 0.99 т (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $J$  8.0), 1.19 м (2H,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$ ), 1.25 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.33 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.89 (м,  $\text{CHCH}_2$ ), 3.80 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.45 (д.м., 2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  12.4). Найдено, %: С 63.78, Н 10.74.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 63.80, Н 10.71.

### Додецилметилкарбонат (2.8f)



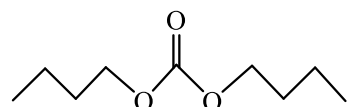
Бесцветная жидкость, выход 50%, т. кип. 191–192 °C/5

Торр,  $n_D^{20}$  1.406. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.89 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0), 1.26 м (14H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ ), 1.31 м (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.43 м (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.72 м (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.80 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.22 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.1). Найдено, %: С 68.86, Н 11.62.  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 68.81, Н 11.55.

### Синтез симметричных нефторированных диалкилкарбонатов

*Общая методика.* В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали смесь 0.52 моль спирта и 0.26 моль диметилкарбоната и 0.08 моль катализатора (в качестве катализатора использовали LiOR, NaOR, KOR, CsOR). 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. Реакционную массу нагревали до прекращения выделения метанола и спирта, после чего фракционной перегонкой при пониженном давлении собирали соединения 2.2d-f.

### Дибутилкарбонат (2.2d)

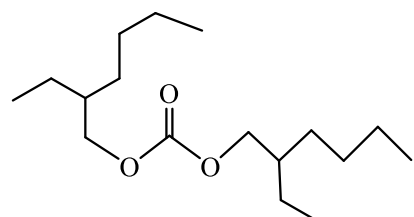


Бесцветная жидкость, выход 75%, т. кип. 96–97 °C/5 Торр,  $n_D^{20}$  1.428.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.91 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0), 1.40 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.55 м (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.23 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.1).

Найдено, %: С 62.05, Н 10.47.  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 62.04, Н 10.41.

### Ди(2-этилгексил)карбонат (2.2e)



Бесцветная жидкость, выход 62%, т. кип. 153–154 °C/5 Торр,  $n_D^{20}$

1.433. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.90 т (3H,

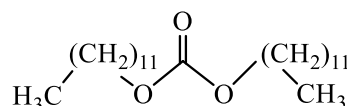
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0), 0.99 т (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $J$  8.0), 1.19 м (2H,

$\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$ ), 1.25 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.33 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),

1.54 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.89 (м,  $\text{CHCH}_2$ ), 4.45 (д.м.,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  12.4). Найдено, %: С 71.26, Н 11.92.

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 71.28, Н 11.96.

### Дидодецилкарбонат (2.2f)



Бесцветная жидкость, выход 76%, т. кип. 220–221 °C/5 Торр.  $n_D^{20}$

1.442. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.88 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0),

1.26 м (14Н,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ ), 1.31 м (2Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.43 м (2Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.72 м (2Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.12 т (2Н,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  7.1). Найдено, %: С 75.34, Н 12.65.  $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 75.32, Н 12.64.

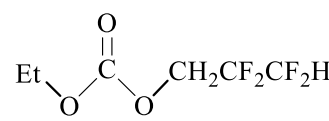
### Синтез несимметричных полифторированных диалкилкарбонатов

*Метод а (общая методика).* В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали смесь 0.52 моль тригидроперфторалкилового спирта и 0.52 моль диалкилкарбоната (ДМК, ДЭК, ДБК) и 0.08 моль катализатора (в качестве катализатора использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , LiOR, NaOR, KOR, CsOR,  $\text{NMe}_4\text{OH}$ , DBU). 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. Реакционную массу нагревали до прекращения выделения спирта, после чего целевые соединения собирали фракционной перегонкой.

*Метод б (общая методика).* В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали тригидроперфторалкиловый спирт (0.088 моль) и алкоксид титана (0.044 моль), нагревали до кипения. Отгоняли выделяющийся спирт. Затем, к образовавшемуся *in situ* смешанному алкоксиду титана добавляли дифенилкарбонат (0.075 моль) и смесь подвергали перегонке при пониженном давлении, собирая при этом смесь карбонатов (2.3, 2.5, 2.6), 2.4, 2.2. Карбонаты очищали методом ректификационной перегонки.

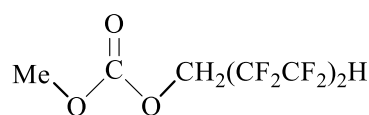
*Метод в (общая методика).* В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали тригидроперфторалкиловый спирт (0.176 моль) и алкоксид титана (0.044 моль), нагревали до кипения. Отгоняли выделяющийся спирт. Затем, к образовавшемуся *in situ* смешанному алкоксиду титана добавляли дифенилкарбонат (0.075 моль) и смесь подвергали перегонке при пониженном давлении, собирая при этом смесь карбонатов (2.3, 2.5, 2.6), 2.4, 2.2. Карбонаты очищали методом ректификационной перегонки.

### Этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат (2.3b)

 Метод а: выход 13%, метод б: выход 58%, метод в: выход 53%,  
Бесцветная жидкость, т.кип. 155–156 °С,  $n_D^{20}$  1.340. ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  
2990 (C–H), 1762 (C=O), 1271 (C–F), 1108 (C–O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   
( $\text{DMCOd}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.24 т (3Н,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1), 4.20 к (2Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1), 4.65 т (2Н,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  
 $J$  14.2), 6.61 т.т. (1Н,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  51.8, 5.2). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMCOd}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 23.89 д.т. (2F,

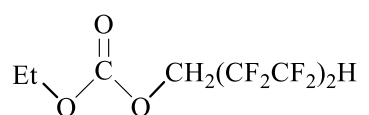
CF<sub>2</sub>H, *J* 51.8, 5.2), 37.5 т.к. (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 14.2, 5.2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCOd<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 13.79 (CH<sub>3</sub>), 62.38 т (OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 26.8), 64.78 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 109.23 т.т. (CF<sub>2</sub>H, *J* 248.0, 33.3), 114.27 т.т. (OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 249.4, 26.7), 153.62 (CO). Найдено, %: С 35.10; Н 3.95; F 37.03. С<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.

### Метил(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат (2.5a)



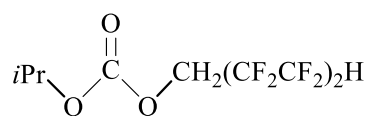
Выход 16% (метод *a*). Бесцветная жидкость, т.кип. 176–177 °С, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.332. ИК спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 2990 (C–H), 1763 (C=O), 1269 (C–F), 1110 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCOd<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 3.81 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4.86 т (2H, OCH<sub>2</sub>, *J* 14.3), 7.04 т.т. (1H, HCF<sub>2</sub>, *J* 50.2, 5.6). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCOd<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 24.34 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 50.4), 33.22 м (2F, CF<sub>2</sub>), 37.99 м (2F, CF<sub>2</sub>), 43.17 м (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). Найдено, %: С 28.91; Н 2.08; F 52.29. С<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.

### Этил(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат (2.5b)



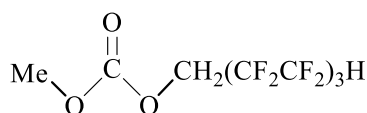
Метод *a*: выход 15%, метод *б*: выход 51%, метод *в*: выход 48%, Бесцветная жидкость, т.кип. 193–195 °С. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.339. ИК спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 2991 (C–H), 1764 (C=O), 1267 (C–F), 1127 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCOd<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.25 (т, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.23 (кв, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.86 (т, 2H, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 7.07 (тт, 1H, CF<sub>2</sub>H). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCOd<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 24.54 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 50.4), 33.33 м (2F, CF<sub>2</sub>), 36.57 м (2F, CF<sub>2</sub>), 42.28 м (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (126 МГц, DMCO-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 13.57 (с, CH<sub>3</sub>), 62.09 (т, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 26.0), 65.00 (с, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 108.15 (т.т, CF<sub>2</sub>H, *J* 251.5, 29.4), 108.3–116.6 (м, 3 CF<sub>2</sub>), 153.62 (CO). Найдено, %: С 31.49; Н 2.73; F 50.14. С<sub>8</sub>H<sub>8</sub>F<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 31.60; Н 2.65; F 49.97.

### Изопропил(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат (2.5c)



Метод *a*: выход 17%, метод *б*: выход 50%, метод *в*: выход 49%, Бесцветная жидкость, т.кип. 191–192 °С. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.345. Температура замерзания -100...-97°С. ИК спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 2991 (C–H), 1762 (C=O), 1276 (C–F), 1102 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.34 д (6H, CH<sub>3</sub>, *J* 6.3), 4.62 т (2H, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J* 13.7), 4.93 м (1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.05 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 52.1, 5.5). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 24.62 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.9), 31.77 м (2F, CF<sub>2</sub>), 36.34 м (2F, CF<sub>2</sub>), 41.59 м (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). Найдено, %: С 33.67; Н 3.11; F 47.34. С<sub>8</sub>H<sub>10</sub>F<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 33.98; Н 3.17; F 47.77.

### Метил(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептил)карбонат (2.6a)



Выход 19% (метод *a*). Бесцветная жидкость, т.кип. 208–209 °С.  $n_D^{20}$  1.329. ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2970 (C–H), 1767 (C=O), 1278 (C–F), 1137 (C–O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCOd}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.806 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.915 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  14.15), 7.175 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $J$  50.2, 5.34). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMCOd}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 24.43 д.м. (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  50.3), 33.81 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), 39.78 м (4F,  $\text{CF}_2$ ), 40.83 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), 43.52 п (2F,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  $J$  13.9). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCOd}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 39.59 сп ( $\text{OCH}_3$ ,  $J$  21.0), 55.64 с ( $\text{OCH}_3$ ), 62.23 т ( $\text{OCH}_2$ ,  $J$  26.3), 107.95 т.т. ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  252.3, 30.9), 108.0–116.9 м (5  $\text{CF}_2$ ), 154.11 (CO). Найдено, %: C 27.54; H 1.60; F 58.17.  $\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_{12}\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 27.71; H 1.55; F 58.44.

### Синтез симметричных полифторированных диалкилкарбонатов

*Метод а (общая методика)*. В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали смесь 0.52 моль тригидроперфторалкилового спирта и 0.26 моль диалкилкарбоната (ДМК, ДЭК, ДБК) и 0.04 моль катализатора (в качестве катализатора использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , LiOR, NaOR, KOR, CsOR,  $\text{Me}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ , DBU). 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. Реакционную массу нагревали до прекращения выделения спирта, после чего собирали целевые соединения фракционной перегонкой.

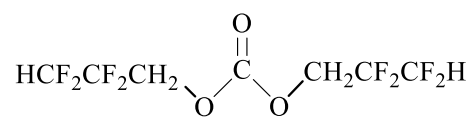
*Метод б (общая методика)*. В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали тригидроперфторалкиловый спирт (0.439 моль 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1, 0.270 моль 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола-1, 0.175 моль 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанола-1) и алкоксид титана (0.044 моль), нагревали до кипения. Отгоняли выделяющийся спирт. Затем, к образовавшемуся *in situ* смешанному алкоксиду титана добавляли дифенилкарбонат (0.075 моль) и смесь подвергали перегонке, собирая при пониженном давлении смесь карбонатов (2.3, 2.5, 2.6), 2.4, 2.2. Карбонаты очищали методом ректификационной перегонки.

*Метод в (методика получения бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната 2.4a)*: В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали 0.22 моль 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1, алкоксид титана (0.044 моль) и 22 мл толуола, нагревали до кипения. Отгоняли выделяющийся спирт с толуолом. Затем, к образовавшемуся *in situ*

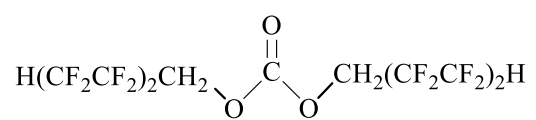
смешанному алкоксиду титана добавляли дифенилкарбонат (0.075 моль) и смесь подвергали перегонке, собирая при пониженном давлении смесь карбонатов **2.3**, **2.4**, **2.2**. Полученные карбонаты очищали методом ректификационной перегонки.

*Метод г (методика получения бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната 2.3а):* В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором и прямым холодильником, загружали 0.22 моль 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1, алкоксид титана (0.044 моль) и 22 мл ацетонитрила, нагревали до кипения. Отгоняли выделяющийся спирт с ацетонитрилом. Затем, к образовавшемуся *in situ* смешанному алкоксиду титана добавляли дифенилкарбонат (0.075 моль) и смесь подвергали перегонке, собирая при пониженном давлении смесь карбонатов **2.3**, **2.4**, **2.2**. Полученные карбонаты очищали методом ректификационной перегонки.

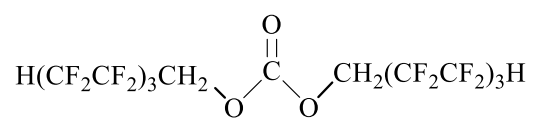
#### Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат (2.4а)


 Метод *а*: выход 17%, метод *б*: выход 51%, метод *в*: выход 70%, метод *г*: выход 90%. Бесцветная жидкость, т.кип. 181–182 °С,  $n_D^{20}$  1.335. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2983 (C–H), 1778 (C=O), 1279 (C–F), 1108 (C–O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО $_d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 4.77 т (2H, OCH $_2$ ,  $J$  14.2), 6.63 т.т. (1H, CF $_2$ H,  $J$  51.8, 5.2). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ДМСО $_d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 23.95 д.т. (2F, CF $_2$ H  $J$  51.8, 5.2), 37.55 т.кв. (2F, OCH $_2$ CF $_2$ ,  $J$  14.2, 5.2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО $_d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 63.41 т (OCH $_2$ ,  $J$  26.7), 109.23 т.т. (CF $_2$ H,  $J$  248.1, 33.2), 114.14 т.т. (OCH $_2$ CF $_2$ ,  $J$  249.7, 26.9), 152.97 (CO). Найдено, %: C 28.95, H 2.07, F 52.21. C $_7$ H $_6$ F $_8$ O $_3$ . Вычислено, %: C 28.98, H 2.08, F 52.39.

#### Бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат (2.4б)


 Метод *а*: выход 18%, метод *б*: выход 64%. Бесцветная жидкость, т.кип. 234–235 °С,  $n_D^{20}$  1.330. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2986 (C–H), 1780 (C=O), 1274 (C–F), 1124 (C–O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО $_d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 5.00 т (2H, OCH $_2$ ,  $J$  14.2), 7.07 т.т. (1H, CF $_2$ H,  $J$  50.2, 5.6). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ДМСО $_d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 24.30 д.м. (2F, CF $_2$ H,  $J$  50.2), 33.23 м (2F, CF $_2$ ), 38.03 м (2F, CF $_2$ ), 43.22 м (2F, OCH $_2$ CF $_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО $_d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 63.07 т (OCH $_2$ ,  $J$  26.2), 109.22 т.т. (CF $_2$ H,  $J$  251.4, 30.7), 107.8–113.0 м (2CF $_2$ ), 114.27 т.т. (CH $_2$ CF $_2$ ,  $J$  257.1, 31.0), 152.61 (CO). Найдено, %: C 26.71, H 1.14, F 62.03. C $_7$ H $_6$ F $_8$ O $_3$ . Вычислено, %: C 26.96, H 1.23, F 62.02.

#### Бис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептил)карбонат (2.4с)

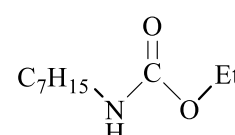

 Метод *а*: выход 21%, метод *б*: выход 71%. Бесцветная жидкость, т.кип. 300–301 °С,  $n_D^{20}$  1.325. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$

<sup>1</sup>): 2987 (C–H), 1781 (C=O), 1279 (C–F), 1140 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСОd<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 5.03 т (2H, OCH<sub>2</sub>, J 13.8), 7.14 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, J 50.2, 5.3). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (ДМСОd<sub>6</sub>, δ м.д., J/Гц): 24.23 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, J 50.2), 33.64 м (2F, CF<sub>2</sub>), 39.57 м (4F, CF<sub>2</sub>), 40.55 м (2F, CF<sub>2</sub>), 43.49 кв (OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, J 13.8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСОd<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 63.06 т (OCH<sub>2</sub>, J 26.8), 107.88 т.т. (CF<sub>2</sub>H, J 252.0, 31.1), 108.0-116.6 м (5 CF<sub>2</sub>), 152.50 (CO). Найдено, %: С 26.11, Н 0.80, F 65.98. С<sub>15</sub>Н<sub>6</sub>F<sub>24</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 26.10, Н 0.88, F 66.06.

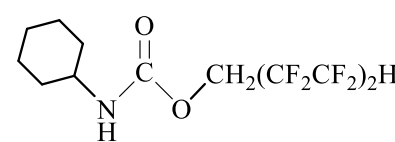
### Синтез диалкилкарбаматов, нефторированных и полифторированных

*Общая методика.* В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, загружали смесь 0.025 моль бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбоната и 20 мл толуола. При постоянном перемешивании медленно прикапывали 0.027 моль амина. Затем смесь кипятили 1 час. Отгоняли спирт и толуол. Продукт собирали при пониженном давлении.

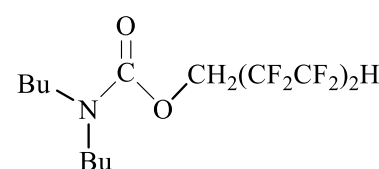
#### Этилгептилкарбамат (2.12с)

 Выход 53%. Желтоватая прозрачная жидкость, т.кип. 167–168 °С/24 мм.рт.ст., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.439. ИК спектр (ν/см<sup>-1</sup>): 3324 ν(NH), 2952 (C–H), 1719 (C=O), 1521 δ(NH), 1290 (C–F), 1176 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 0.88 т (3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, J 6.8), 1.29 м (12H, CH<sub>2</sub>), 1.49 м (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.16 м (2H, NHCH<sub>2</sub>), 4.10 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 4.75 с (NH). Найдено, %: С 63.88, Н 11.36, N 7.39. С<sub>10</sub>Н<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 64.13, Н 11.30, N 7.48.

#### 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилциклогексилкарбамат (2.13m)

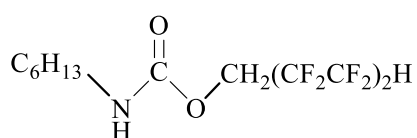
 Выход 73%. Желтоватая прозрачная жидкость, т.кип. 155–156 °С/24 мм.рт.ст., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.397. ИК спектр (ν/см<sup>-1</sup>): 3338 ν(NH), 2937 (C–H), 1716 (C=O), 1514 δ(NH), 1254 (C–F), 1167 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.44 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.95 м (2H, NHCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.50 м (2H, NHCH), 4.57 т (2H, OCH<sub>2</sub>, J 14.0), 4.91 с (1H, NH), 6.05 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, J 52.0, 5.4). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 24.60 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, J 51.6), 31.73 м (2F, CF<sub>2</sub>), 36.37 м (2F, CF<sub>2</sub>), 41.73 м (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 357 (10) [M<sup>+</sup>], 328 (5), 314 (60), 288 (4), 276 (20), 142 (17).

#### 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилдибутилкарбамат (2.13q)

 Выход 71%. Желтоватая прозрачная жидкость, т.кип. 172–173 °С/24 мм.рт.ст., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.384. ИК спектр (ν/см<sup>-1</sup>): 2964 (C–H), 1715 (C=O), 1292 (C–F), 1165 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 0.93

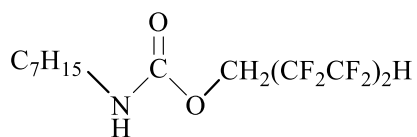
м (6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.31 м (4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53 м (4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.23 м (4H, NCH<sub>2</sub>), 4.60 т (2H, OCH<sub>2</sub>, *J* 13.7), 6.06 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.8, 5.2). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 24.65 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.7), 31.76 м (2F, CF<sub>2</sub>), 36.56 м (2F, CF<sub>2</sub>), 42.09 м (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). Найдено, %: С 43.50, Н 5.70, N 3.57, F 38.94. С<sub>14</sub>Н<sub>21</sub>F<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 43.41, Н 5.47, N 3.62, F 39.24. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 387 (3) [M<sup>+</sup>], 368 (3), 344 (40), 302 (100), 288 (10).

### 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилгексилкарбамат (2.13г)



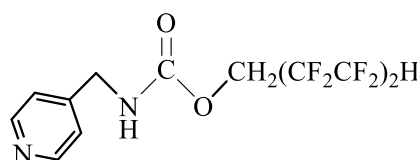
Выход 81%. Желтоватая прозрачная жидкость, т.кип. 154–155 °С/24 мм.рт.ст., *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.384. ИК спектр (*ν*/см<sup>-1</sup>): 3348 *ν*(NH), 2934 (C–H), 1721 (C=O), 1524 δ(NH), 1248 (C–F), 1168 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 0.89 м (3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1.51 м (2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.20 м (2H, NHCH<sub>2</sub>), 4.58 т (2H, OCH<sub>2</sub>, *J* 14.0), 5.01 с (1H, NH), 6.03 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.7, 5.4). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 24.57 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.8), 31.71 м (2F, CF<sub>2</sub>), 36.34 м (2F, CF<sub>2</sub>), 41.65 м (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). Найдено, %: С 40.09; Н 4.88; N 3.67; F 42.21. С<sub>12</sub>Н<sub>17</sub>F<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 40.12; Н 4.77; N 3.90; F 42.31. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 359 (2) [M<sup>+</sup>], 317 (3), 288 (100), 276 (23), 256 (2), 244 (20), 224 (6), 145 (58).

### 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилгептилкарбамат (2.13г)



Выход 81%. Желтоватая прозрачная жидкость, т.кип. 153–154 °С/24 мм.рт.ст., *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.390. ИК спектр (*ν*/см<sup>-1</sup>): 3347 *ν*(NH), 2932 (C–H), 1722 (C=O), 1524 δ(NH), 1248 (C–F), 1169 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 0.88 м (3H, CH<sub>3</sub>), 1.30 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.52 м (2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.20 м (2H, NHCH<sub>2</sub>), 4.58 т (2H, OCH<sub>2</sub>, *J* 14.0), 4.97 с (1H, NH), 6.05 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.9, 5.3). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 24.57 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.8), 31.70 м (2F, CF<sub>2</sub>), 36.34 м (2F, CF<sub>2</sub>), 41.65 м (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). Найдено, %: С 42.24; Н 5.41; N 3.95; F 40.83. С<sub>13</sub>Н<sub>19</sub>F<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 41.83; Н 5.13; N 3.75; F 40.72.

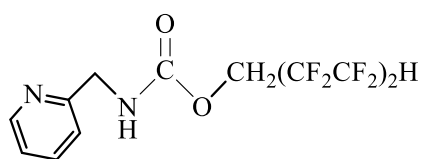
### 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентил(пиридин-4-илметил)карбамат (2.13н)



Выход 70%. Желтоватая прозрачная жидкость, т.кип. 157–158 °С/24 мм.рт.ст., *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.393. ИК спектр (*ν*/см<sup>-1</sup>): 3334 *ν*(NH), 3047 (аром C–H), 2979 (алиф C–H), 1728 (C=O), 1526 δ(NH), 1253 (C–F), 1163 (C–O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 4.26 д (2H, NHCH<sub>2</sub>, *J* 5.9), 4.58 т (2H, OCH<sub>2</sub>, *J* 14.0), 6.05 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.9, 5.4), 6.73 т (1H, NH, *J* 6.0), 7.24 д (2H, CH<sub>2</sub>ССН, *J* 5.96), 8.49 д (2H, NCH, *J* 5.72). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 24.56 д.м. (2F, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.7), 31.73 м (2F, CF<sub>2</sub>), 36.35 м (2F, CF<sub>2</sub>), 41.63 м (2F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>).

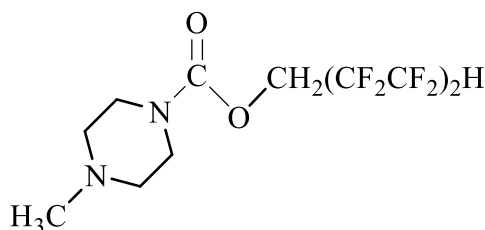


### 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентил(пиридин-2-илметил)карбамат (2.13o)



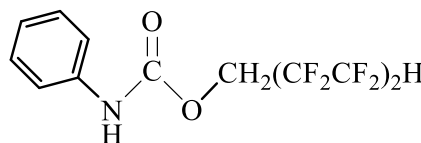
Конверсия по данным ГХ 96%. Выход 80%. Желтоватая прозрачная жидкость, т.кип. 154–155 °С/5 мм.рт.ст.,  $n_D^{20}$  1.394. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3335  $\nu(\text{NH})$ , 3046 (аром С-Н), 2980 (алиф С-Н), 1725 (C=O), 1523  $\delta(\text{NH})$ , 1252 (C-F), 1162 (C-O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 4.51 д (2H,  $\text{NHCH}_2$ ,  $J$  5.5), 4.62 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  14.0), 6.05 т.т. (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  51.8, 5.4), 6.74 с (1H, NH), 7.21 т (1H,  $\text{NCHCH}_2$ ,  $J$  5.72), 7.28 д (1H,  $\text{SCH}_2$ ,  $J$  7.8), 7.68 т.д. (1H,  $\text{SCHCH}_2$ ,  $J$  7.7, 1.7), 8.53 д (1H, NCH,  $J$  4.6). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 24.58 д.м. (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  51.9), 31.75 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), 36.40 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), 41.73 м (2F,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ).

### 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентил-4-метилпиперазин-1-карбоксилат (2.13l)



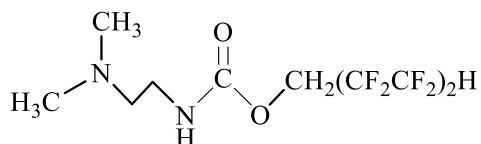
Конверсия по данным ГХ 100%. Выход 86%. Желтоватая прозрачная жидкость, т.кип. 170–171 °С/24 мм.рт.ст.,  $n_D^{20}$  1.398. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2946 (C-H), 1717 (C=O), 1260 (C-F), 1167 (C-O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.31 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.39 д.м. (4H,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2$ ,  $J$  6.5), 3.53 м (4H,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.62 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  13.6), 6.06 т.т. (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  52.0, 5.4). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 24.56 д.м. (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  51.9), 31.69 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), 36.44 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), 41.85 м (2F,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ). MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 224 (19) [ $\text{M}^+$ ], 181 (1), 143 (23), 99 (33), 83 (8), 70 (18), 56 (100), 41 (19).

### 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилфенилкарбамат (2.13p)



В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, загружали смесь 0.025 моль бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбоната и 20 мл толуола. При постоянном перемешивании медленно прикапывали 0.027 моль анилина. Добавили 0.027 моль триэтиламина. Кипятили 2 часа. Продукт собирали при пониженном давлении. Выход 50%. Белые кристаллы, т.кип. 126-127 °С/24 мм.рт.ст. Конверсия по данным ГХ 57%. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3278  $\nu(\text{NH})$ , 3034-3193 (аром. и алиф.С-Н), 1645 (C=O), 1546  $\delta(\text{NH})$ , 1269 (C-F), 1156 (C-O). MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 351 (80) [ $\text{M}^+$ ], 332 (5), 145 (6), 131 (7), 119 (78), 106 (9), 92 (38).

**2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентил(2-(диметиламино)этил)карбамат (2.13к)**



Выход 60%. Белые кристаллы, т.кип. 114–115 °С/5 мм.рт.ст.,

т.пл. 43-44 °С. Очищен перекристаллизацией из гексана. ИК

спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3195  $\nu(\text{NH})$ , 2957 (C–H), 1728 (C=O), 1575

$\delta(\text{NH})$ , 1263 (C–F), 1160 (C–O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.43 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.67 т (2H,

$\text{NCH}_2$ ,  $J$  5.7), 3.41 м (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 4.60 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  13.9), 6.00 с (1H, NH), 6.06 т.т. (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$

51.9, 5.4). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 24.59 д.м. (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  51.8), 31.74 м (2F,  $\text{CF}_2$ ),

36.38 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), 41.69 м (2F,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ). Найдено, %: С 34.92; Н 4.12; N 8.10; F 43.92.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 34.69; Н 4.08; N 8.09; F 43.90.

Таблица 3.1. Информация о кристалле **2.13к**

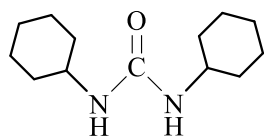
| Характеристика                          | <b>2.13к</b>  |
|---|---|
| <i>M</i>                                | 346.26  |
| Сингония                                | Орторомбическая   |
| Пр. гр.                                 | P n n a   |
| <i>Z</i>                                | 8   |
| <i>a</i> , Å                            | 11.123(2)   |
| <i>b</i> , Å                            | 13.8969(18)   |
| <i>c</i> , Å                            | 19.124(4)   |
| $\alpha$ , град                         | 90.023(13)  |
| $\beta$ , град                          | 89.812(17)  |
| $\gamma$ , град                         | 89.972(13)  |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>               | 2956.0(9)   |
| $\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup> | 1.543   |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                | 0.172   |
| <i>F</i> (000)                          | 1408  |
| Размеры кристалла, мм                   | 0.4 x 0.3 x 0.2   |
| Область сбора данных по $\theta$ , град | 2.806 < $\theta$ < 33.488                                     |
| Интервалы индексов отражений            | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 28 |
| Измерено отражений                      | 25450   |
| Независимых отражений                   | 5294  |
| Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$         | 1400  |
| Число уточняемых параметров             | 284   |
| $R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )              | 0.0599  |
| $wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )             | 0.1409  |

Продолжение таблицы 3.1

|   |              |
|---|--------------|
| $R_1$ (все отражения)   | 0.2655       |
| $wR_2$ (все отражения)  | 0.1739       |
| $GOOF$ (все отражения)  | 0.988        |
| Остаточная электронная плотность<br>(max / min), $\bar{e}/\text{\AA}^3$ | 0.286/-0.163 |

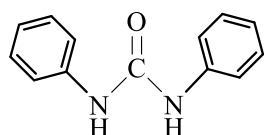
### Производные мочевины

#### 1,3-Дициклогексилмочевина (2.14m)



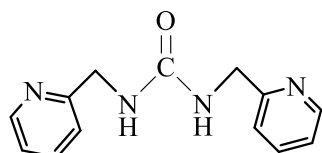
Конверсия 3.4%. ИК спектр ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3338  $\nu(\text{NH})$ , 2937 (C–H), 1716 (C=O), 1529  $\delta(\text{NH})$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.16 м (10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 м (10H,  $\text{CH}_2$ ), 3.32 м (2H, CH), 5.57 д (2H, NH,  $J$  8.0). MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 224 (18) [ $\text{M}^+$ ], 143 (23), 99 (33), 56 (100).

#### 1,3-Дифенилмочевина (2.14p)



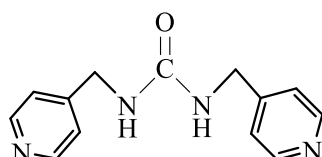
Выход 7%. Белые кристаллы, т.пл. 237-238 °С. ИК спектр ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3279  $\nu(\text{NH})$ , 3035-3193 (аром. и алиф. C–H), 1645 (C=O), 1546  $\delta(\text{NH})$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 6.97 м (2H, CH), 7.27 м (4H,  $\text{NHCCNCH}$ ), 7.45 м (4H,  $\text{NHCCN}$ ), 8.75 д (2H, NH,  $J$  8.1). Найдено, %: C 73.60; H 5.75; N 13.28.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 73.56; H 5.70; N 13.20. MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 212 (12) [ $\text{M}^+$ ], 119 (5), 145 (6), 131 (7), 119 (58), 93 (100), 77 (8).

#### 1,3-Бис(пиридин-2-илметил)мочевина (2.14o)



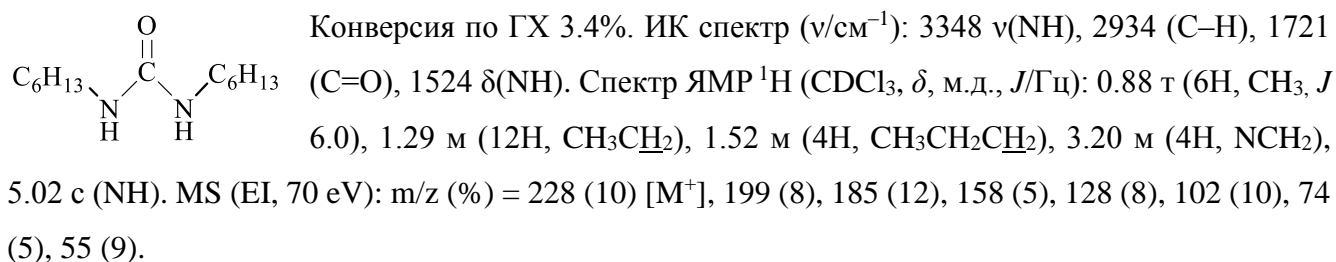
Конверсия по ГХ 0.8%. ИК спектр ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3335  $\nu(\text{NH})$ , 3046 (аром C–H), 2980 (алиф C–H), 1725 (C=O), 1523  $\delta(\text{NH})$ , 1162 (C–O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 4.51 д (2H,  $\text{NHCH}_2$ ,  $J$  5.5), 4.62 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  14.0), 6.05 т.т. (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  51.8, 5.4), 6.74 с (1H, NH), 7.21 т (1H,  $\text{NCHCH}$ ,  $J$  5.72), 7.28 д (1H,  $\text{CCH}$ ,  $J$  7.8), 7.68 т.д. (1H,  $\text{CCHCH}$ ,  $J$  7.7, 1.7), 8.53 д (1H, NCH,  $J$  4.6).

#### 1,3-Бис(пиридин-4-илметил)мочевина (2.14n)



Конверсия по ГХ 4%. ИК спектр ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3334  $\nu(\text{NH})$ , 3047 (аром C–H), 2979 (алиф C–H), 1728 (C=O), 1526  $\delta(\text{NH})$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 4.26 д (4H,  $\text{NHCH}_2$ ,  $J$  5.9), 6.73 т (2H, NH,  $J$  6.0), 7.24 д (4H,  $\text{CH}_2\text{CCH}$ ,  $J$  5.96), 8.49 д (4H, NCH,  $J$  5.72).

### 1,3-Дигексилмочевина (2.14г)



### Карбалкоксилированные полиэтиленполиамины

*Общая методика:* Смесь 0.5 г (4 ммоль) полиэтиленполиамины и 16 ммоль диалкилкарбоната кипятили с обратным холодильником 6 часов. Из реакционной массы непрореагировавший карбонат отгоняли, промывали ацетоном, остаток подвергали горячей экстракции тетрагидрофураном, сушили до постоянной массы при температуре 25 °С.

**Степень карбалкоксилирования ПЭПА** рассчитывали из данных элементного анализа по формуле:

Степень карбалкоксилирования, % =  $[(\text{C}/12.011)/(\text{N}/14.007) - 2] * 100\% / n$ , где С – массовая доля элемента углерода в продукте по данным элементного анализа (%), 12.011 – атомная масса углерода, N – массовая доля элемента азота в продукте по данным элементного анализа (%), 14.007 – атомная масса азота, 2 – атомное соотношение элементов C/N в ПЭПА, n – количество атомов углерода в карбаматном остатке.

### Диметил(азандиилбис(этан-2,1-диил))дикарбамат (2.19) (Модельная реакция)

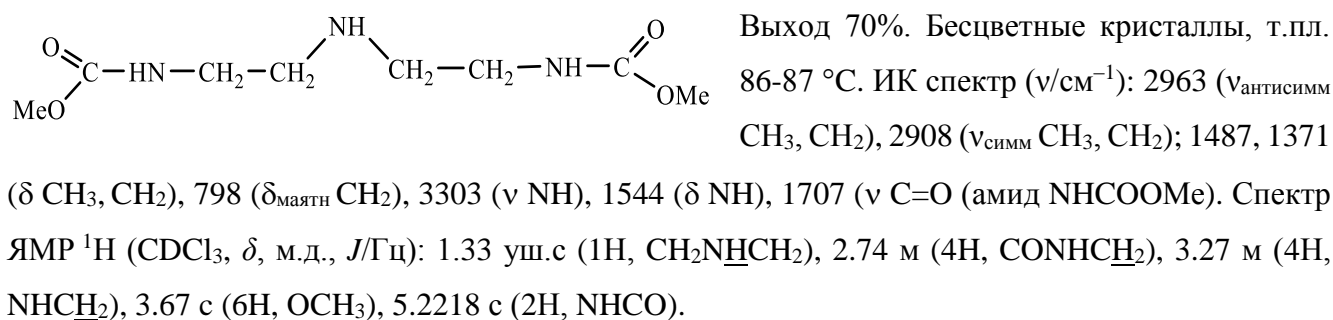


Таблица 3.2. Информация о кристалле **2.19**

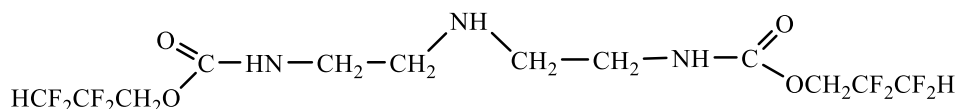
| Характеристика | <b>2.19</b> |
|----------------|-------------|
| <i>M</i>       | 219.24      |
| Сингония       | моноклинная |
| Пр. гр.        | C 2/c       |
| <i>Z</i>       | 8           |
| <i>a</i> , Å   | 90          |

Продолжение таблицы 3.2

|   |  |
|---|--|
| $b$ , Å   | 14.9104(14)  |
| $c$ , Å   | 14.445(2)  |
| $\alpha$ , град   | 90   |
| $\beta$ , град  | 106.406(16)  |
| $\gamma$ , град   | 90   |
| $V$ , Å <sup>3</sup>  | 2265.9(6)  |
| $\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>                               | 1.285  |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>  | 0.103  |
| $F(000)$  | 944  |
| Размеры кристалла, мм   | 0.49 x 0.38 x 0.26   |
| Область сбора данных по $\theta$ , град                               | $3.874 < \theta < 28.277$                                    |
| Интервалы индексов отражений  | $-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 19, -18 \leq l \leq 19$ |
| Измерено отражений  | 7586   |
| Независимых отражений   | 4071   |
| Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$                                       | 1354   |
| Число уточняемых параметров   | 151  |
| $R_1 (I > 2\sigma(I))$  | 0.0728   |
| $wR_2 (I > 2\sigma(I))$   | 0.2005   |
| $R_1$ (все отражения)   | 0.1247   |
| $wR_2$ (все отражения)  | 0.2635   |
| $GOOF$ (все отражения)  | 0.2005   |
| Остаточная электронная плотность<br>(max / min), $\bar{e}/\text{Å}^3$ | 0.291/-0.262   |

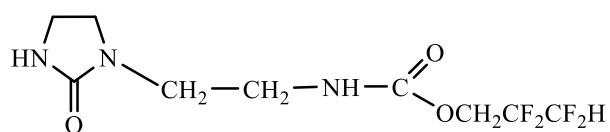
**Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)(азандиилбис(этан-2,1-диил))дикарбамат (2.20) (модельная реакция)**

В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой перемешивали смесь 0.18 г (1,72 ммоль) диэтилентриамин и 2 г (6,9 ммоль) бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната, при температуре 75 °С в течение 40 минут. Контроль протекания реакции осуществляли методом ТСХ. При пониженном давлении отгоняли непрореагировавший бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат и остаток в реакционной колбе сдавали на анализ. Остаток не перегоняли, поскольку при перегонке продукт **2.20** циклизуется в продукт **2.21**.



Выход 90%. Бесцветная вязкая жидкость, т.кип > 110 °С/5 мм.рт.ст. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2970 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_2$ ), 2851 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_2$ ); 1459, 1355 ( $\delta \text{CH}_2$ ), 770 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3342 ( $\nu \text{NH}$ ), 1526 ( $\delta \text{NH}$ ), 1716 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид  $\text{NHCOOMe}$ )), 1202 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CF}$ ), 1098 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CF}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.40 уш.с (1H,  $\text{CH}_2\text{NHCH}_2$ ), 2.78 м (4H,  $\text{CONHCH}_2$ ), 3.30 м (4H,  $\text{NHCH}_2$ ), 4.59 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  12.5), 5.34 с (2H,  $\text{NHCO}$ ), 5.91 т.т. (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  53.0, 3.9). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 24.21 д.т. (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$   $J$  52.9, 5.2), 37.74 т.кв. (2F,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  $J$  12.5, 3.5).

### 2,2,3,3-Тетрафторпропил(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)карбамат (2.21)

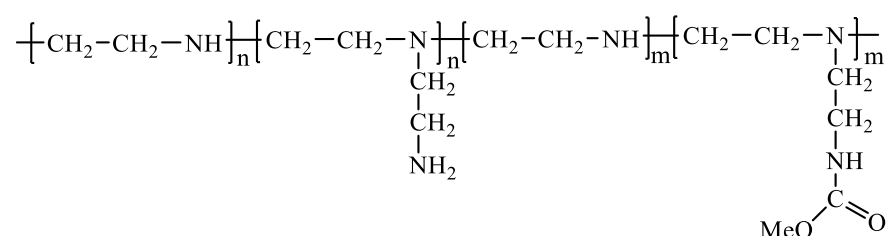


Получен перегонкой **2.20** при 148-150 °С/5 мм.рт.ст. Выход 85%. Белые кристаллы, т.пл. 116-117 °С. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2966 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_2$ ), 2878 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_2$ ); 1457, 1367 ( $\delta \text{CH}_2$ ), 769 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3363 ( $\nu \text{NH}$ ), 1549 ( $\delta \text{NH}$ ), 1727 ( $\nu \text{C}=\text{O}$ ), 1237 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CF}$ ), 1092 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CF}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.33 с (1H,  $\text{CH}_2\text{NH}\text{C}=\text{O}$ ), 3.32-3.58 (8H,  $\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 4.46 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  12.9), 5.29 с (2H,  $\text{NHCO}$ ), 5.89 т.т. (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  52.9, 4.5). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 23.44 д.т. (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$   $J$  53.1, 4.1), 37.01 т.кв. (2F,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  $J$  12.8, 3.9).

### Карбметоксилированный высокомолекулярный ПЭПА (2.17а)

Выход 90%. Степень карбметоксилирования 37%. Вязкая светло-желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2948 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2818 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1460, 1361 ( $\delta \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 777 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3309 ( $\nu \text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ ), 1539 ( $\delta \text{NH}$  (амид II)), 1669 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCONH)), 1717 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCOOR)), 1265 (Амид III). Найдено, %: С 53.03, Н 9.77, N 22.57.

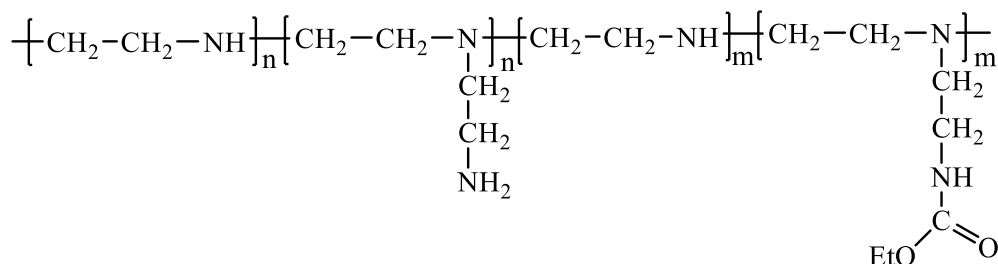
### Карбметоксилированный низкомолекулярный ПЭПА (2.18а).



Выход 92%. Степень карбметоксилирования 24%. Вязкая светло-желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2936 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2878,

2808 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1487, 1441, 1376, 1358 ( $\delta \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 755 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3309 ( $\nu \text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ ), 1539 ( $\delta \text{NH}$  (амид II)), 1671 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCONH)), 1708 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCOOR)), 1261 (Амид III). Найдено, %: С 53.41, Н 8.68, N 25.10.

### Карбэтоксилированный высокомолекулярный ПЭПА (2.17b)



(функционализованный а) диэтилкарбонатом, б) этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом)

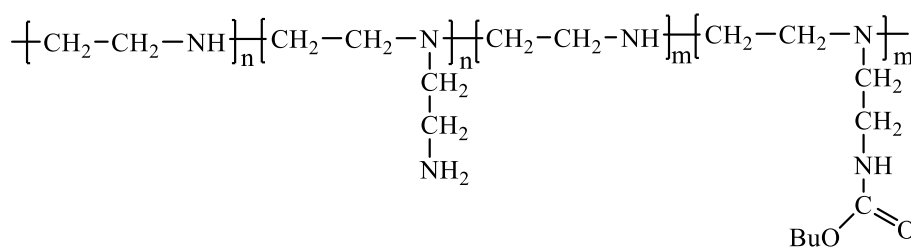
а) Выход 88%. Степень карбалкоксилирования 18%. Найдено, %: С 54.07, Н 9.63, N 26.57;

б) Выход 90%. Степень карбалкоксилирования 87%. Найдено, %: С 46.82, Н 8.70, N 14.56.

Вязкая светло-желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2930 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 2850, 2823 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ); 1491, 1473, 1430, 1363 ( $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 758 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3297 ( $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ ), 1550 ( $\delta \text{NH(амид II)}$ ), 1662 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCONH),  $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCOOR)), 1262 (Амид III).

**Карбэтоксилированный низкомолекулярный ПЭПА (2.18b).** Выход 91–94%. Степень карбэтоксилирования 12% (при взаимодействии с ДЭК), 81% (при взаимодействии с этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом). Вязкая светло-желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2939 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 2880, 2818 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ); 1494, 1450, 1364 ( $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 762 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3292 ( $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ ), 1553 ( $\delta \text{NH(амид II)}$ ), 1699 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCONH),  $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCOOR)), 1274 (Амид III). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.14 т (3H,  $\text{CH}_3$ , J 7.2), 2.25–3.33 (атомы водорода ПЭПА), 3.97 м (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.22 с (1H, NHCO). Найдено, %: С 52.17, Н 9.82, N 26.99 (при взаимодействии с ДЭК); С 59.47, Н 3.76, N 22.25 (при взаимодействии с этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом).

### Карббутоксилированный высокомолекулярный ПЭПА (2.17с)



Выход 87%. Степень карббутоксилирования 25%. Вязкая светло-желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2930 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ),

2851, 2823 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ); 1493, 1449, 1426, 1364 ( $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 762 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3305 ( $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ ), 1542 ( $\delta \text{NH(амид II)}$ ), 1677 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCONH),  $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCOOR)), 1261 (Амид III). Найдено, %: С 53.33, Н 9.03, N 21.99.

**Карббутоксилированный низкомолекулярный ПЭПА (2.18с).** Выход 90%. Степень карббутоксилирования 9%. Вязкая светло-желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2938 ( $\nu_{\text{антисимм}}$

CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 2875, 2818 ( $\nu_{\text{симм}}$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1496, 1450, 13643 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 760 ( $\delta_{\text{маятн}}$  CH<sub>2</sub>), 32926 ( $\nu$  NH, NH<sub>2</sub>), 1553 ( $\delta$  NH(амид II)), 1700 ( $\nu$  C=O (амид I-NHCONH),  $\nu$  C=O (амид I-NHCOOR)), 1274 (Амид III). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.02 т (3H, CH<sub>3</sub>, J 7.2), 1.24 м (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,76 м (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.30–3.39 (атомы водорода ПЭПА), 3.82 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 6.30 с (1H, NHCO). Найдено, %: С 51.93, Н 8.71, N 26.55.

### Карб(2-этил)гексоксилированный высокомолекулярный ПЭПА (2.17d)

$$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \right]_n \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \right]_m \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O} \\ | \\ \text{Et} \end{array} \right]_m$$

Выход 87%. Степень карбалкоксилирования 18%. Вязкая желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2931 ( $\nu_{\text{антисимм}}$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 2872, 2823 ( $\nu_{\text{симм}}$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1494, 1447, 1363 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 757 ( $\delta_{\text{маятн}}$  CH<sub>2</sub>), 3310 ( $\nu$  NH, NH<sub>2</sub>), 1540 ( $\delta$  NH(амид II)), 1683 ( $\nu$  C=O (амид I-NHCONH),  $\nu$  C=O (амид I-NHCOOR)), 1266 (Амид III). Найдено, %: С 53.37, Н 8.57, N 20.46.

**Карб(2-этил)гексоксилированный низкомолекулярный ПЭПА (2.18d).** Выход 89%. Степень карбалкоксилирования 15%. Вязкая желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2980, 2940 ( $\nu_{\text{антисимм}}$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 2836 ( $\nu_{\text{симм}}$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1482, 1430, 1386 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 776 ( $\delta_{\text{маятн}}$  CH<sub>2</sub>), 3401 ( $\nu$  NH, NH<sub>2</sub>), 1540 ( $\delta$  NH(амид II)), 1699 ( $\nu$  C=O (амид I-NHCONH),  $\nu$  C=O (амид I-NHCOOR)), 1263 (Амид III). Найдено, %: С 51.17, Н 7.86, N 20.88.

### Карб(2,2,3,3-тетрафтор)пропоксилированный высокомолекулярный ПЭПА (2.17e)

$$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \right]_n \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \right]_m \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array} \right]_m$$

Выход 91%. Степень карбалкоксилирования 85%. Вязкая желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2965 ( $\nu_{\text{антисимм}}$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 2875, 2829 ( $\nu_{\text{симм}}$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1499, 1477, 1430, 1363 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 766 ( $\delta_{\text{маятн}}$  CH<sub>2</sub>), 3336 ( $\nu$  NH, NH<sub>2</sub>), 1539 ( $\delta$  NH(амид II)), 1722 ( $\nu$  C=O (амид I-NHCONH), 1779 ( $\nu$  C=O (амид I-NHCOOR)), 1268 (Амид III), 1203 ( $\nu_{\text{антисимм}}$  CF), 1112 ( $\nu_{\text{симм}}$  CF). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 2.30–3.39 (атомы водорода



ПЭПА), 4.48 с (1H, NHCO), 4.77 т (2H, CH<sub>2</sub>, *J* 14.1), 6.63 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, *J* 52.0, 5.1). Найдено, %: С 39.19, Н 4.99, F 30.31, N 10.72.

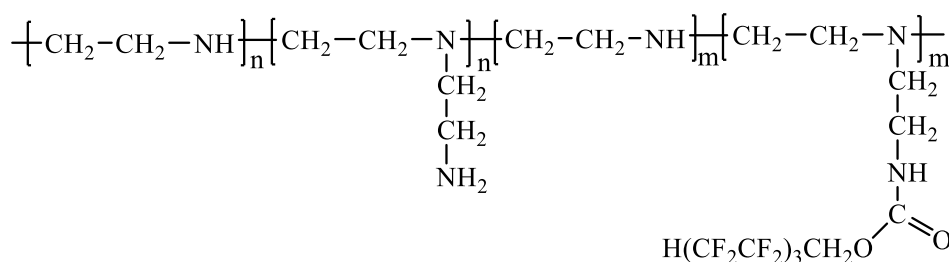
**Карб(2,2,3,3-тетрафтор)пропоксилированный низкомолекулярный ПЭПА (2.18e).** Выход 93%. Степень карбалкоксилирования 78%. Вязкая желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2963 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 2885, 2821 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ); 1477, 1432, 1363 ( $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 765 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3337 ( $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ ), 1540 ( $\delta \text{NH}$ (амид II)), 1722 ( $\nu \text{C=O}$  (амид I-NHCONH)), 1791 ( $\nu \text{C=O}$  (амид I-NHCOOR)), 1264 (Амид III), 1203 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CF}$ ), 1113 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CF}$ ). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц): 2.30–3.39 (атомы водорода ПЭПА), 4.50 с (1H, NHCO), 4.65 т (2H, CH<sub>2</sub>, *J* 14.2), 6.51 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, *J* 51.2, 5.1). Найдено, %: С 39.57, Н 4.97, F 28.36, N 11.35.

**Карб(2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор)пентоксилированный высокомолекулярный ПЭПА (2.17f)**

Выход 94%. Степень карбалкоксилирования 76%. Вязкая желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2964 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 2849 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ); 1499, 1477, 1431, 1362 ( $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 765 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3330 ( $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ ), 1534 ( $\delta \text{NH}$ (амид II)), 1724 ( $\nu \text{C=O}$  (амид I-NHCONH)), 1789 ( $\nu \text{C=O}$  (амид I-NHCOOR)), 1263 (Амид III), 1174 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CF}$ ), 1131 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CF}$ ). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц): 2.25–3.67 (атомы водорода ПЭПА), 4.69 с (1H, NHCO), 5.01 т (2H, CH<sub>2</sub>, *J* 14.1), 7.03 т.т (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 50.3, 5.6). Найдено, %: С 35.92, Н 3.74, F 40.12, N 8.20.

**Карб(2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор)пентоксилированный низкомолекулярный ПЭПА (2.18f).** Выход 95%. Степень карбалкоксилирования 73%. Вязкая желтая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2948 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 2886, 2821 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ); 1496, 1476, 1436, 1362 ( $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 765 ( $\delta_{\text{маятн}} \text{CH}_2$ ), 3336 ( $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ ), 1541 ( $\delta \text{NH}$ (амид II)), 1724 ( $\nu \text{C=O}$  (амид I-NHCONH)), 1792 ( $\nu \text{C=O}$  (амид I-NHCOOR)), 1266 (Амид III), 1174 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CF}$ ), 1131 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CF}$ ). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*/Гц): 5.01 т (2H, CH<sub>2</sub>, *J* 14.2), 2.25–3.67 (атомы водорода ПЭПА), 4.70 с (1H, NHCO), 7.1 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, *J* 51.1, 5.7). Найдено, %: С 36.02, Н 3.82, F 40.54, N 8.49.

**Карб(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафтор)гептоксилорванный высокомолекулярный ПЭПА (2.17g)**



Выход 97%. Степень карбалкоксилирования 29%. Вязкая желто-коричневая жидкость. ИК спектр ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2934 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 2875

( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ); 1493, 1445, 1360 ( $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 760 ( $\delta_{\text{мятн}} \text{CH}_2$ ), 3303 ( $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ ), 1547 ( $\delta \text{NH}$ (амид II)), 1690 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCONH)), 1783 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCOOR)), 1264 (Амид III), 1198 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CF}$ ), 1140 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CF}$ ). Найдено, %: С 46.31, Н 4.50, F 21.47, N 15.18.

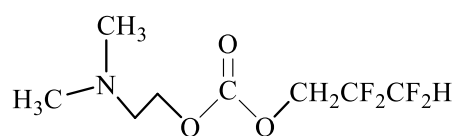
**Карб(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафтор)гептоксилорванный низкомолекулярный ПЭПА (2.18g).** Выход 98%. Степень карбалкоксилирования 42%. Вязкая желто-коричневая жидкость.

ИК спектр ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2946 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 2891, 2838 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ); 1494, 1476, 1432, 1362 ( $\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ), 764 ( $\delta_{\text{мятн}} \text{CH}_2$ ), 3389 ( $\nu \text{NH}, \text{NH}_2$ ), 1552 ( $\delta \text{NH}$ (амид II)), 1717 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCONH)), 1794 ( $\nu \text{C}=\text{O}$  (амид I-NHCOOR)), 1266 (Амид III), 1196 ( $\nu_{\text{антисимм}} \text{CF}$ ), 1140 ( $\nu_{\text{симм}} \text{CF}$ ). Найдено, %: С 36.41, Н 3.36, F 40.02, N 9.96.

**Диметиламиноалкилкарбонаты, в том числе фторсодержащие**

*Общая методика.* В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружали смесь 0.0034 моль фторсодержащего диалкилкарбоната **2.4a-c**, 2.5 мл толуола, 0.0037 моль аминоспирта и 0.01 г  $\text{Et}_3\text{N}$  (**2.22b**, **2.22d** и **2.23d** – без катализатора). Кипятили 3 часа (**2.23d** кипятили в ацетонитриле 13.5 ч). Отгоняли толуол, продукт в индивидуальном виде не выделяли.

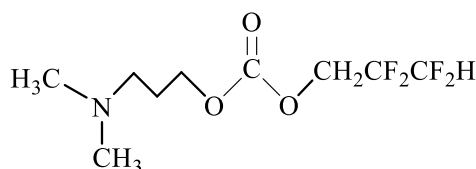
**2-(Диметиламино)этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат (2.22a)**



Желтая жидкость. Конверсия по данным ГХ 28%. MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 247 (14)  $[\text{M}^+]$ , 216 (2), 203 (16), 185 (2), 138 (2), 116 (12), 101 (3), 72 (12), 58 (100).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,

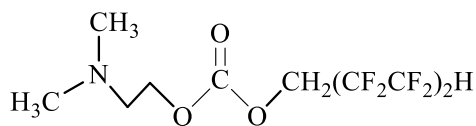
$J/\text{Гц}$ ): 2.23 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 т (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J$  6.3), 3.70 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  5.8), 4.62 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  14.2), 6.54 т.т. (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  52.2, 5.7).

**2-(Диметиламино)пропил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат (2.22b)**



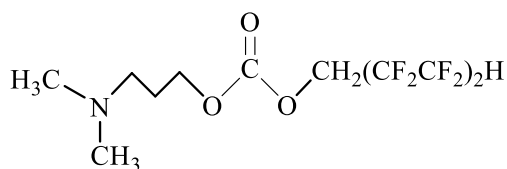
Желтая жидкость. По данным ГХ конверсия продукта 41%.  
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 261 (10) [M+], 242 (2), 207 (2), 177 (2), 159 (2), 145 (2), 130 (2).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.721 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J 6.9), 2.16 с (6H, CH<sub>3</sub>), 2.36 т (2H, NCH<sub>2</sub>, J 6.3), 3.65 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J 5.8), 4.61 т (2H, OCH<sub>2</sub>, J 14.2), 6.54 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, J 52.2, 5.7).

**2-(Диметиламино)этил(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат (2.22с)**



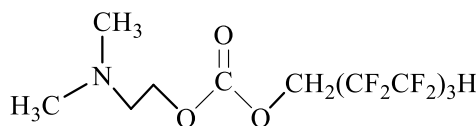
Желтая жидкость. По данным ГХ конверсия продукта 17%.  
 $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 2.15 с (6H, CH<sub>3</sub>), 2.29 т (2H, NCH<sub>2</sub>, J 5.8), 3.66 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J 5.7), 4.74 т (2H, OCH<sub>2</sub>, J 14.3), 7.00 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, J 50.4, 5.8).

**2-(Диметиламино)пропил(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат (2.22d)**



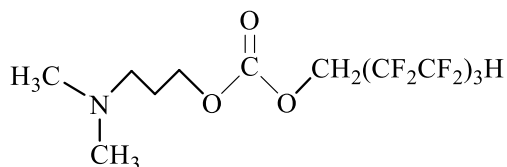
Желтая жидкость. По данным ГХ конверсия продукта 28%. MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 361 (16) [M+], 317 (2), 245 (2), 215 (2), 151 (2).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.72 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J 6.8), 2.11 с (6H, CH<sub>3</sub>), 2.24 т (2H, NCH<sub>2</sub>, J 7.2), 3.60 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J 6.4), 4.75 т (2H, OCH<sub>2</sub>, J 14.2), 7.01 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, J 50.5, 5.8).

**2-(диметиламино)этил(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептил)карбонат (2.22е)**



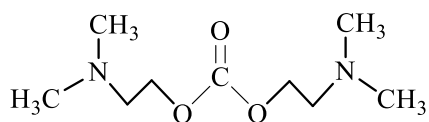
Желтая жидкость. По данным ГХ конверсия продукта 22%.  
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 447 (0.5) [M+], 385 (0.4), 353 (0.1), 253 (0.1), 196 (0.1), 151 (0.25), 131 (1.5), 116 (1.2).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 2.15 с (6H, CH<sub>3</sub>), 2.29 т (2H, NCH<sub>2</sub>, J 6.2), 3.67 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J 5.8), 4.78 т (2H, OCH<sub>2</sub>, J 14.3), 7.16 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, J 50.4, 5.3).

**2-(Диметиламино)пропил(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептил)карбонат (2.22f)**



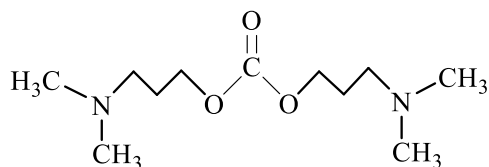
Желтая жидкость. По данным ГХ конверсия продукта 33%. MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 461 (8) [M+], 442 (1), 399 (1), 345 (0.2), 245 (3), 163 (0.1), 131 (3), 86 (21), 58 (100).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.76 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J 6.9), 2.11 с (6H, CH<sub>3</sub>), 2.30 т (2H, NCH<sub>2</sub>, J 6.2), 3.60 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J 6.4), 4.90 т (2H, OCH<sub>2</sub>, J 14.2), 7.16 т.т. (1H, CF<sub>2</sub>H, J 50.2, 5.3).

### Бис(2-(диметиламино)этил)карбонат (2.23a)



Бесцветная жидкость. По данным ГХ конверсия продукта 27%.  
 $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.23 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 т (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J$  6.4), 3.52 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  6.3).

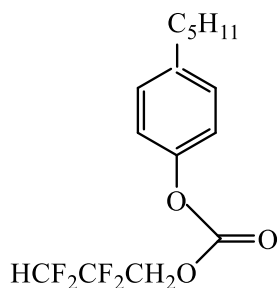
### Бис(2-(диметиламино)пропил)карбонат (2.23d)



Бесцветная жидкость. По данным ГХ конверсия продукта 74%. MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 232 (0.1) [ $\text{M}^+$ ], 217 (0.4), 189 (16), 148 (8), 86 (10), 58 (100).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.72 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  6.9), 2.11 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 т (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J$  6.4), 3.42 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  6.3).

### 2,2,3,3-Тетрафторпропил(4-амилфенил)карбонат (2.25)

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружали смесь 0.14 г (0.86 ммоль) *para*-амилфенола, 1.00 г (3.4 ммоль) 2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната и 0.0029 г (0.043 ммоль) имидазола, кипятили с обратным холодильником 6 ч. Из реакционной массы отгоняли непрореагировавший карбонат, продукт собирали при пониженном давлении.



Выход 30%. Светло-желтая прозрачная жидкость, т.кип. 185–188 °C/5 мм.рт.ст. Конверсия в продукт по данным ГХ составила 33%. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): частоты полос поглощения колебаний алкильных групп:  $\nu(\text{CH}_3)$  2959,  $\nu(\text{CH}_2)$  2930,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH})$  2859,  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  1444,  $\delta(\text{CH})$  1353, 1257 (C–F), 1124 (C–O); частоты полос поглощения колебаний бензольного кольца:  $\nu(\text{C}=\text{CH})$  3021,  $\nu(\text{CC})$  1614, 1596, 1508,  $\delta(\text{CH})$  1109, 837;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1774. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.86 м (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 м (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.57 м. (2H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 2.58 м (2H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ), 4.78 т (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $J$  14.07), 6.66 т.т. (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  51.8, 5.2), 7.16 м (2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH})\text{CH}$ ), 7.26 м (2H,  $\text{OC}(\text{CH})\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 23.93 д.м. (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J$  51.9), 37.63 м (2F,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ).  $m/z$  (%) = 322 (46) [ $\text{M}^+$ ], 265 (94), 221 (100), 147 (7), 115 (3).

### Карбалкоксилированные поли(4-винил)фенолы

*Общая методика.* В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали смесь 0.5 г (4.2 ммоль) поли(4-винилфенола), 17 ммоль диалкилкарбоната и 0.014 г (0.2 ммоль) имидазола, кипятили с обратным холодильником 6 ч. Из реакционной массы отгоняли непрореагировавший карбонат, промывали ацетоном, остаток

подвергали горячей экстракции хлороформом, сушили до постоянной массы при температуре 25 °С.

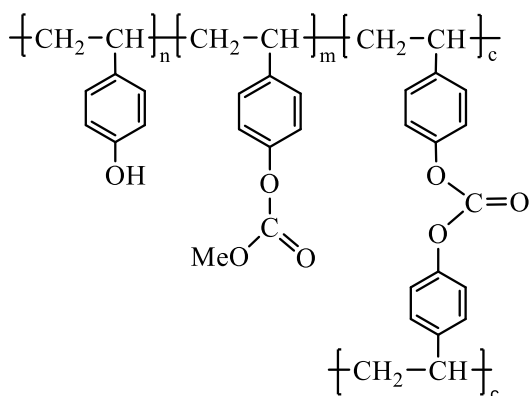
Степень функционализации гидроксильной группы и степень сшивки рассчитывали по формуле:

$$\omega = (\omega_c^1 \cdot n + \omega_c^2 \cdot m + \omega_c^3 \cdot c) / (n + m + c), \text{ где}$$

$\omega$  – массовая доля углерода в образце, найдена по данным элементного анализа;

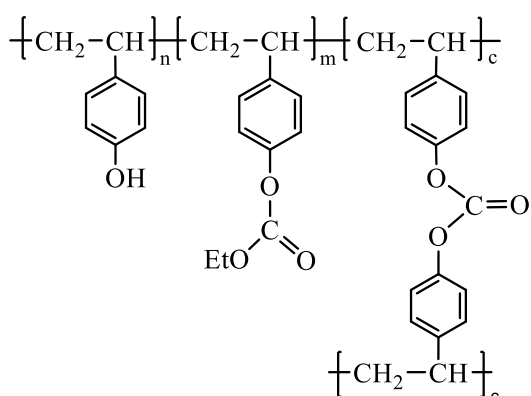
$\omega_c^1$  – массовая доля углерода в поли(4-винил)феноле, рассчитана из брутто-формулы;  $n$  – количество звеньев поли(4-винил)фенола в образовавшемся полимере, принимаем  $n = 1$ ;  $\omega_c^2$  – массовая доля углерода в поли(4-винил)феноле, функционализированного карбонатной группой, рассчитана из брутто-формулы;  $m$  – количество звеньев поли(4-винил)фенола, функционализированного карбонатной группой;  $\omega_c^3$  – массовая доля углерода в сшитом поли(4-винил)феноле, рассчитана из брутто-формулы;  $c$  – количество звеньев сшитого поли(4-винил)фенола.

#### Поли(4-винилфенол), функционализированный диметилкарбонатом (2.26a)



Выход 79%. Степень карбалкоксилирования 22%. Светло-желтый порошок. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$  3358,  $\delta(\text{OH})$  1172; частоты полос поглощения колебаний алкильных групп:  $\nu(\text{CH}_3)$  2957,  $\nu(\text{CH}_2)$  2923,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH})$  2850,  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  1447,  $\delta(\text{CH})$  1365; частоты полос поглощения колебаний бензольного кольца:  $\nu(\text{C}=\text{CH})$  3021,  $\nu(\text{CC})$  1612, 1598, 1512,  $\delta(\text{CH})$  1104, 829;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1739, 1721. Найдено, %: С 76.50; Н 7.06.

#### Поли(4-винилфенол), функционализированный а) диэтилкарбонатом, б) этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонатом (2.26b)



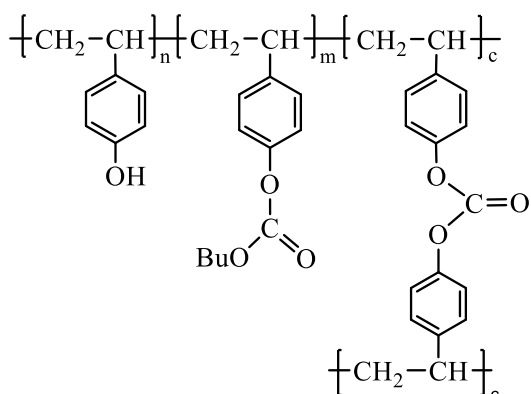
а) Выход 78%. Степень карбалкоксилирования 45%. Найдено, %: С 73.11; Н 6.71.

б) Выход 81%. Степень карбалкоксилирования 89%. Найдено, %: С 73.67; Н 6.93.

Светло-желтый порошок. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$  3343,  $\delta(\text{OH})$  1173; частоты полос поглощения колебаний алкильных групп:  $\nu(\text{CH}_3)$  2962,  $\nu(\text{CH}_2)$  2920,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH})$

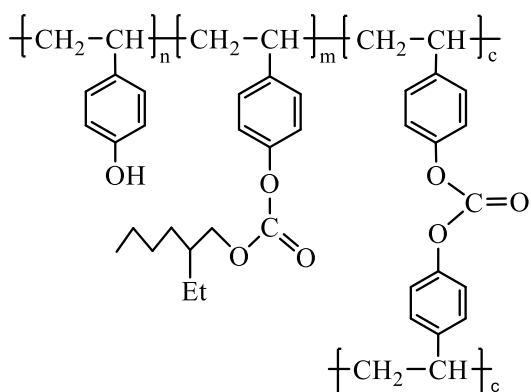
2847,  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  1446,  $\delta(\text{CH})$  1366; частоты полос поглощения колебаний бензольного кольца:  $\nu(\text{C}=\text{CH})$  3021,  $\nu(\text{CC})$  1612, 1597, 1512,  $\delta(\text{CH})$  1104, 828, 1015;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1705, 1721.

#### Поли(4-винилфенол), функционализированный дибутилкарбонатом (2.26d)



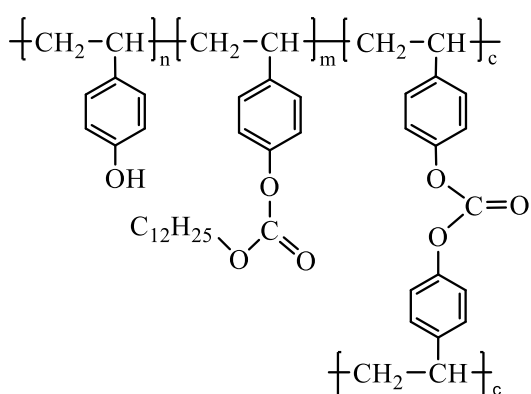
Выход 82%. Степень карбалкоксилирования 71%. Светло-желтый порошок. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$  3343,  $\delta(\text{OH})$  1173; частоты полос поглощения колебаний алкильных групп:  $\nu(\text{CH}_3)$  2963,  $\nu(\text{CH}_2)$  2920,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH})$  2848,  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  1447,  $\delta(\text{CH})$  1366; частоты полос поглощения колебаний бензольного кольца:  $\nu(\text{C}=\text{CH})$  3020,  $\nu(\text{CC})$  1612, 1598, 1512,  $\delta(\text{CH})$  1102, 827, 1021;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1716. Найдено, %: С 70.18; Н 7.03.

#### Поли(4-винилфенол), функционализированный ди(2-этилгексил)карбонатом (2.26e)



Выход 84%. Степень карбалкоксилирования 78%. Светло-желтый порошок. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$  3345,  $\delta(\text{OH})$  1172; частоты полос поглощения колебаний алкильных групп:  $\nu(\text{CH}_2)$  2921,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH})$  2850,  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  1446,  $\delta(\text{CH})$  1366; частоты полос поглощения колебаний бензольного кольца:  $\nu(\text{C}=\text{CH})$  3021,  $\nu(\text{CC})$  1612, 1597, 1512,  $\delta(\text{CH})$  1104, 828, 1014;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1721. Найдено, %: С 72.46; Н 6.65.

#### Поли(4-винилфенол), функционализированный дидодецилкарбонатом (2.26f)



Выход 84%. Степень карбалкоксилирования 79%. Светло-желтый порошок. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$  3334,  $\delta(\text{OH})$  1172; частоты полос поглощения колебаний алкильных групп:  $\nu(\text{CH}_2)$  2921,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH})$  2851,  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  1446,  $\delta(\text{CH})$  1365; частоты полос поглощения колебаний бензольного кольца:  $\nu(\text{C}=\text{CH})$  3020,  $\nu(\text{CC})$  1611, 1597, 1511,  $\delta(\text{CH})$  1104, 828, 1014;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1721. Найдено, %: С 74.54; Н 6.87.

## **Заключение**

1. Разработан препаративный метод синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов на основе реакции переэтерификации диалкилкарбонатов фторсодержащими спиртами в присутствии основных катализаторов и показано влияние природы катализатора и исходного спирта на выход и соотношение несимметричных и симметричных полифторированных диалкилкарбонатов.
2. Разработан новый препаративный метод синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов на основе последовательных реакций переэтерификации: сначала алкоксидов титана(IV) фторсодержащими спиртами, затем полученных *in situ* смешанных алкоксидов титана(IV) дифенилкарбонатом и найдены условия для селективного получения симметричных полифторированных диалкилкарбонатов.
3. Установлено, что реакционная способность фторсодержащих диалкилкарбонатов в реакции с аминами и фенолами существенно превышает реакционную способность нефторированных диалкилкарбонатов.
4. Предложен эффективный метод полимераналогичных превращений с использованием фторсодержащих диалкилкарбонатов и впервые проведена функционализация полиэтиленполиаминов и поли(4-винил)фенола. Показано влияние строения карбоната на степень карбалкоксилирования полимеров.
5. Выявлена возможность использования ациклических карбаматов на основе фторсодержащих спиртов в качестве новых отвердителей эпоксидных смол и установлено, что карбаматы полиэтиленполиаминов сохраняют способность к отверждению эпоксидных смол.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы**

Предложенный в работе новый подход позволил синтезировать и масштабировать соединения, которые могут быть использованы в качестве компонентов электролитов для элементов питания. В дальнейшем планируется оценить применимость методов, предложенных в работе, для получения диалкилкарбонатов на основе фторсодержащих спиртов различного строения и их использования в составе практически полезных материалов. Перспективной представляется оценка биологической активности синтезированных в работе соединений.

## Перечень условных обозначений и сокращений

- ПО – пропиленоксид  
ПК – пропиленкарбонат  
ДАК – диалкилкарбонаты  
ФДАК – фторсодержащие диалкилкарбонаты  
ДМК – диметилкарбонат  
ДЭК – диэтилкарбонат  
ДБК – дибутилкарбонат  
ДФК – дифенилкарбонат  
ДБнК – дибензилкарбонат  
ДДцК – дидодецилкарбонат  
ПГ – пропиленгликоль  
MS – молекулярные сита  
DMAP – 4-Диметиламинопиридин  
DBU – 1,8-дiazобикакло[5.4.0]ундец-7-ен.  
TBD - 1,5,7-триазобикакло[4.4.0]дец-5-ен  
мин – минуты  
ч – часы  
мас. – массовых  
вес. – весовых  
KCCB – константа спин-спинового взаимодействия  
ППФЭ – простые полифторированные эфиры  
ДМФА – диметилформамид  
ДЭФА – диэтилформамид  
ПЭГ – полиэтиленгликоль  
МТБЭ – метил *трет*-бутиловый эфир  
ТБАХ – тетрабутиламмония хлорид  
ДМСО – диметилсульфоксид  
Vz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – перекись бензоила  
АИБН – азо(бис)изобутиронитрил  
Py – пиридин  
атм – атмосфера  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс  
тыс. – тысяча  
об. – объем



экв. – эквивалент

мольн. – мольных

ПЭПА – полиэтиленполиамин

ДЭТА – диэтилентриамин

т.пл. – температура плавления

т.кип. – температура кипения

ПГЖХ – препаративная газо-жидкостная хроматография

## Список литературы

1. Huang, S. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications / S. Huang, B. Yan, S. Wang, X. Ma // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44, Is. 10. – Pp. 3079–3116.
2. Патент 0570071 Европа, МПК<sup>5</sup> C07B61/00, C07C263/00, C07C263/04, C07C265/04, C07C265/10, C07C265/14. Procedure for the preparation of alkyl isocyanates / Franco, Mizia, Franco, Rivetti, Ugo, Romano, заявитель и патентообладатель Enichem Synthesis. – № МП1170, заявл. 15.05.1992, опубл. 18.11.1993 // *Chemical Abstract*. – 1993. – V. 120. – P. 194501.
3. Zheng, H. Preparation of Cu<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate / H. Zheng, J. Ren, Y. Zhou, Y.-Y. Niu // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2011. – V. 39, Is. 4. – Pp. 282–286.
4. Greener synthesis of dimethyl carbonate using a novel ceria–zirconia oxide/graphene nanocomposite catalyst / R. Saada, S. Kellici, T. Heil, D. Morgan, B. Saha // *Applied Catalysis B: General*. – 2015. – V. 168–169. – Pp. 353–362.
5. Delledonne, D. Developments in the production and application of dimethylcarbonate / D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 221, Is. 1–2. – Pp. 241–251.
6. Schaffner, B. Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis / B. Schaffner, F. Schaffner, S. P. Verevkin, A. Borner // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110. – Pp. 4554–4581.
7. Low pressure carbon dioxide solubility in lithium-ion batteries based electrolytes as a function of temperature. Measurement and prediction / Y. R. Dougassa, C. Tessier, L. El. Ouatani, M. Anouti, J. Jacquemin // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – V. 61. – Pp. 32–44.
8. Gamma ray degradation of electrolytes containing alkylcarbonate solvents and a lithium salt / M. Caillon-Caravanier, J. Jones, M. Anouti, F. Montigny, P. Willmann, J.-P. David, D. Lemordant // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – Pp. 614–620.
9. Comprehensive Insights into the Reactivity of Electrolytes Based on Sodium Ions / G. G. Eshetu, S. Grugeon, H. Kim, S. Jeong, L. Wu, G. Gachot, S. Laruelle, M. Armand, S. Passerini // *ChemSusChem*. – 2016. – V. 9. – Pp. 462–471.

10. Degradation by ionizing radiation of the ethylene carbonate/diethyl carbonate mixture / F. Wang, F. Varenne, D. Ortiz, V. Pinzio, M. Mostafavi, S. Le Caër // *ChemPhysChem*. – 2017. – V. 18, Is. 19. – Pp. 2799–2806.
11. Li, L. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals coupled with O- and N-doped carbon nanoweb as a synergistic catalyst for hybrid Li-air batteries / L. Li, S. Liu, A. Manthiram // *Nano Energy*. – 2015. – V. 12. – Pp. 852–860.
12. Paving the way for K-ion batteries: role of the electrolyte reactivity through the example of Sb-based electrodes / L. Madec, V. Gabaudan, G. Gachot, L. Stievano, L. Monconduit, H. Martinez // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Pp. 1–22.
13. Reaction product analysis of the most active “inactive” material in lithium ion batteries: Electrolyte decomposition – (II) Battery operation and additive impact / J. Henschel, C. Peschel, F. Günter, G. Reinhart, M. Winter, S. Nowak // *Chemistry of Materials*. – 2019. – V. 31. – Pp. 9977–9983.
14. Horowitz, Y. In Situ Potentiodynamic Analysis of the Electrolyte/Silicon Electrodes Interface Reactions - A Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Study / Y. Horowitz, H.-L. Han, P. N. Ross, G. A. Somorjai // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138, Is. 3. – Pp. 726–729.
15. Pacheco, M. A. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive / M. A. Pacheco, C. L. Marshall // *Energy & Fuels*. – 1997. – V. 11, Is. 1. – Pp. 2–29.
16. Wen, L.-B. The effect of adding dimethyl carbonate (DMC) and ethanol to unleaded gasoline on exhaust emission / L.-B. Wen, C.-Y. Xin, S.-C. Yang // *Applied Energy*. – 2010. – V. 87, Is. 1. – Pp. 115–121.
17. Tundo, P. The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives / P. Tundo, M. Musolino, F. Aricò // *Green Chemistry*. – 2018. – V. 20, Is. 1. – Pp. 28–85.
18. Патент 104473784 Китай, МПК<sup>5</sup> А61К8/06, А61К8/891, А61Q19/00. Oil outlet massage cream and preparation method thereof / Deng Weijian: заявитель и патентообладатель Guangzhou Shencai Cosmetics Co Ltd. – 10682566, заявл. 24.11.2014, опубл. 01.04.2015 // *Chemical Abstract*. – 2015. – V. 162. – P. 532142.
19. Патент 2019175471 США, МПК<sup>5</sup> А61К8/34, А61К8/362, А61К8/37, А61К8/58, А61К8/86, А61К8/92, А61Q15/00. Personal Care Composition / Wadeer Sandra, Gambogi Joan, Boyke Christine:

- Colgate Palmolive Co. – 15835959, заявл. 08.12.2017, опублик. 13.06.2019 // Chemical Abstract. – 2019. – V. 171. – P. 78557.
20. Патент 108420779 Китай, МПК<sup>5</sup> А61К8/29, А61К8/34, А61К8/64, А61К8/9789, А61К8/9794, А61Q17/04. Sunscreen lotion and preparation method thereof / Lin Liben, He Yao, Wu Zejin, He Junxiao: Guangzhou Wutianjia Zhuyi Cosmetics Co Ltd. – 10627494, заявл. 15.06.2018, опублик. 21.08.2018 // Chemical Abstract. – 2018. – V. 159. – P. 340129.
21. Патент 109010105 Китай, МПК<sup>5</sup> А61К8/34, А61К8/365, А61К8/37, А61К8/44, А61Q1/14, А61Q19/00, А61Q19/10. Multifunctional composition, and preparation method and application thereof / Deng Weijian, Lin Jinxiong, Zhang Minghua: Guangzhou Aibe Biological Tech Co Ltd. – 10947126, заявл. 17.08.2018, опублик. 18.12.2018 // Chemical Abstract. – 2018. – V. 170. – P. 236571.
22. Патент 109010105 Китай, МПК<sup>5</sup> А61К31/045, А61К31/56, А61К31/704, А61К36/899, А61К8/34, А61К8/63, А61К8/9728, А61К8/9789, А61К8/9794, А61P17/02, А61P17/04, А61Q19/00, А61Q19/02. Composition for repairing skin with mosquito bites and water-based system including composition / Song Yinyin, Lu Guiqian, Zhang Liping: Guangzhou Liby Entpr Co Ltd. – 10692898, заявл. 14.08.2017, опублик. 15.12.2017 // Chemical Abstract. – 2017. – V. 168. – P. 107294.
23. Патент 2019057754 Германия, МПК<sup>5</sup> С08G77/14, С08G77/26, С08G77/46, С08L83/08, С08L83/12, С11D3/37. Polysiloxane-containing concentrates with improved storage stability and use thereof preferably in textile care compositions / Trambitas Alexandra, Dahl Verena, Venzmer Joachim, Hildebrand Jens: Evonik Degussa Gmbh. – 192823, заявл. 25.09.2017, опублик. 28.03.2019 // Chemical Abstract. – 2019. – V. 170. – P. 478757.
24. Патент 108821602 Китай, МПК<sup>5</sup> С03В37/022, С03С13/06, С03С25/54. Nano glass fiber with high tensile strength / Cheng Huafeng: Hefei Liansen Yuteng new material tech development Co Ltd. – 10763424, заявл. 12.07.2018, опублик. 16.11.2018 // Chemical Abstract. – 2018. – V. 171. – P. 205995.
25. Патент 108585522 Китай, МПК<sup>5</sup> С03В37/022, С03С13/00, С03С25/48, С03С6/04. Glass fiber with high tensile strength / Wei Wu: Mingguang Tianmiao new energy tech Co Ltd. – 10632332, заявл. 19.06.2018, опублик. 28.09.2018 // Chemical Abstract. – 2018. – V. 171. – P. 77511.
26. Патент 2019020946 Франция, МПК<sup>5</sup> А23L27/10, А61К8/00, В01D11/02, С11В9/02, С11В1/10. Use of dialkyl carbonate as an extraction solvent / Chemat Farid, Herault David, Makerri Caroline, Moser Philippe, Perino Sandrine: Basf beauty care solutions France Sas, Univ Davignon et des Pays du Vaucluse. – 57173, заявл. 28.08.2017, опублик. 31.01.2019 // Chemical Abstract. – 2019. – V. 170. – P. 250612.

27. Fang, W. Effect of dialkyl carbonate on tribological properties of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V-steel pair / W. Fang, B. Qinling, W. Xiaobo // *Runhua Yu Mifeng*. – 2007. – V. 32, Is. 11. – Pp. 102–104.
28. Wang, Q. Synthesis, characterization and lubricity of didodecyl carbonate as lubricating base oil / Q. Wang, X. Cui, X. Nie, L. He // *Runhua Yu Mifeng*. – 2015. – V. 40, Is. 1. – Pp. 71–75.
29. Nanoparticles derived from amphiphilic  $\gamma$ -cyclodextrins / R. Cavalli, F. Trotta, M. E. Carloti, B. Possetti, M. Trotta // *Journal of inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 2007. – V. 57. – Pp. 657–661.
30. Lopez, D. Synthesis and radiation polymerization of 1-benzoate-2,3-diallylcarbonate glycerol / D. Lopez, P. Plata, G. Burillo, C. Medina // *Radiation Physics & Chemistry*. – 1997. – V. 50, Is. 2. – Pp. 171–173.
31. Патент 2001201603 Япония, МПК<sup>5</sup> G02B1/04, G02C7/02. Composition for plastic lens, plastic lens and method for producing the plastic lens / Oga Kazuhiko, Tanaka Yasuji, Tajima Tsuneo, Uchida Hiroshi: Showa Denko Кк. – 320700, заявл. 11.09.1999, опублик. 27.07.2001 // *Chemical Abstract*. – 2001. – V. 135. – P. 142292.
32. Shaikh, A.-A. G. Organic carbonates / A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram // *Chemical Reviews*. – 1996. – V. 96, Is. 3. – Pp. 951–976.
33. Патент 1149809 Европа, МПК<sup>5</sup> C04B26/04, C04B26/18, C08G64/02, C08K3/26, C08K3/34. Composition forming artificial marble or granite / Renzi Fiorenzo, Casilli Nicola, Forestieri Roberto, Nodari Nereo: Great Lakes Chemical Europ. – 201263, заявл. 05.04.2001, опублик. 31.10.2001 // *Chemical Abstract*. – 2001. – V. 135. – P. 348080.
34. Synthesis of Didodecyl Carbonate via Transesterification Catalyzed by KF/MgO / Y. Fan, Q. Wang, X. Yang, J. Yao, G. Wang // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2009. – V. 17, Is. 5. – Pp. 883–886.
35. Kantam, M. L. An Efficient Synthesis of Organic Carbonates using Nanocrystalline Magnesium Oxide / M. L. Kantam, U. Pal, B. Sreedhar, B. M. Choudary // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2007. – V. 349. – Pp. 1671–1675.
36. Mutlu, H. TBD catalysis with dimethyl carbonate: a fruitful and sustainable alliance / H. Mutlu, J. Ruiz, S. C. Solleder, M. A. R. Meier // *Green Chemistry*. – 2012. – V. 14. – Pp. 1728–1735.

37. Reactions of p-coumaryl alcohol model compounds with dimethyl carbonate. Towards the upgrading of lignin building blocks / J. N. G. Stanley, M. Selva, A. F. Masters, T. Maschmeyer, A. Perosa // *Green Chemistry*. – 2013. – V. 15, Is. 3. – Pp. 3195–3204.
38. Green synthesis of dimethyl isosorbide / P. Tundo, F. Aricò, G. Gauthier, L. Rossi, A. E. Rosamilia, H. S. Bevinakatti, R. L. Sievert, C. P. Newman // *ChemSusChem*. – 2010. – V. 3, Is. 5. – Pp. 566–570
39. Schäffer, B. Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis / B. Schäffer, F. Schäffer, S. P. Verevkin, A. Börner // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110. – Pp. 4554–4581.
40. Riemer, M. Allyl Alkyl Carbonates / M. Riemer // *Synlett*. – 2014. – V. 25, Is. 7. – Pp. 1041–1042.
41. Tsuji, J. New synthetic reactions of allyl alkyl carbonates, allyl beta-keto carboxylates, and allyl vinylic carbonates catalyzed by palladium complexes / J. Tsuji, I. Minami // *Accounts of Chemical Research*. – 1987. – V. 20, Is. 4. – Pp. 140–145.
42. Zhang, P. Pd-Catalyzed Enantioselective Allyl–Allyl Cross-Coupling / P. Zhang, L. A. Brozek, J. P. Morken // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132, Is. 31. – Pp. 10686–10688.
43. Butti, P. Palladium-Catalyzed Enantioselective Allylic Phosphination / P. Butti, R. Rochat, A. D. Sadow, A. Togni // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2008. – V. 47, Is. 26. – Pp. 4878–4881.
44. Bukovec, Ch. Stannylated allyl carbonates as versatile building blocks for the diversity oriented synthesis of allylic amines and amides / Ch. Bukovec, U. Kazmaier // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2011. – V. 9, Is. 8. – Pp. 2743–2750.
45. Fang, P. Palladium-catalyzed regio- and enantio-selective allylic substitution reaction of monosubstituted allyl substrates with benzyl alcohols / P. Fang, Ch.-H. Ding, X.-L. Hou, L.-X. Dai // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2010. – V. 21, Is. 9–10. – Pp. 1176–1178.
46. Counterintuitive Kinetics in Tsuji-Trost Allylation: Ion-Pair Partitioning and Implications for Asymmetric Catalysis / L. A. Evans, N. Fey, J. N. Harvey, D. Hose, G. C. Lloyd-Jones, P. Murray, A. G. Orpen, R. Osborne, G. J. J. Owen-Smith, M. Purdie // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130, Is. 44. – Pp. 14471–14473.

47. Shekhar, Sh. Sequential Catalytic Isomerization and Allylic Substitution. Conversion of Racemic Branched Allylic Carbonates to Enantioenriched Allylic Substitution Products / Sh. Shekhar, B. Trantow, A. Leitner, J. F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128, Is. 36. – Pp. 11770–11771.
48. Banks, R. E. Organofluorine chemistry, principles and commercial applications / R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow. – New York; London : Plenum Press, 1994. – 644 p.
49. Перспективные точки роста и вызовы органической химии / Л. В. Политанская, Г. А. Селиванова, Е. В. Пантелеева, Е. В. Третьяков, В. Е. Платонов, П. В. Никульшин, А. С. Виноградов, Я. В. Зонов, В. М. Карпов, Т. В. Меженкова, А. В. Васильев, А. Б. Колдобский, О. С. Шилова, С. М. Морозова, Я. В. Бургарт, Е. В. Щегольков, В. И. Салоутин, В. Б. Соколов, А. Ю. Аксиненко, В. Г. Ненайденко, М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян, А. А. Таболин, С. Л. Иоффе, В. М. Музалевский, Е. С. Баленкова, А. В. Шастин, А. А. Тютюнов, В. Э. Бойко, С. М. Игумнов, А. Д. Дильман, Н. Ю. Адонин, В. В. Бардин, С. М. Масоуд, Д. В. Воробьева, С. Н. Осипов, Э. В. Носова, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин, Д. О. Прима, А. Г. Макаров, А. В. Зибарев, Б. А. Трофимов, Л. Н. Собенина, К. В. Беляева, В. Я. Сосновских, Д. Л. Обыденнов, С.А. Усачев // *Успехи Химии*. – 2019. – Т. 88, №5. – С. 425–569.
50. Dilman, A. D. Synthesis of organofluorine compounds using  $\alpha$ -fluorine-substituted silicon reagents / A. D. Dilman, V. V. Levin // *Mendeleev Communications*. – 2015. – V. 25, Is. 4. – Pp. 239–244.
51. Supranovich, V. I. Synthesis of tetrafluorinated tetrahydroquinolines via photoredox catalysis / V. I. Supranovich, A. D. Dilman // *Mendeleev Communications*. – 2019. – V. 29, Is. 5. – Pp. 515–516.
52. Модификация биологически активных амидов и аминов фторсодержащими гетероциклами. Сообщение 5. Фторсодержащие гетероциклические производные 2-амино-1,3,4-тиадиазолов / В. Б. Соколов, А. Ю. Аксиненко, Т. А. Епишина, Т. В. Горева, И. В. Мартынов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2011. – Т. 60, №4. – С. 707–711.
53. Никитин, В. Г. Образование 3-(1-гидроксимино-4,4-динитро-4-фторбутил)-5-фторизоксазола из 3-гидрокс-имино-1,1,7,7-тетранитро-1,7-дифторгептан-4-она при действии гидроксилamina / В. Г. Никитин, Н. М. Ляпин, Р. З. Гильманов, Г. Х. Хисамутдинов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2012. – Т. 61, №8. – С. 1636–1638.
54. Rulev, A. Yu. Unsaturated polyfluoroalkyl ketones in the synthesis of nitrogen-bearing heterocycles / A. Yu. Rulev, A. R. Romanov // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – Pp. 1984–1998.

55. Electrolytic characteristics of fluoromethyl methyl carbonate for lithium rechargeable batteries / N. Nanbu, S. Watanabe, M. Takehara, M. Ue, Y. Sasaki // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2009. – V. 625, Is. 1. – Pp. 7–15.
56. Physical properties of monofluorodimethyl carbonate / M. Takehara, S. Watanabe, N. Nanbu, M. Ue, Y. Sasaki // *Chemistry Letters*. – 2004. – V. 33, Is. 3. – Pp. 338–339.
57. Polar effect of successive fluorination of dimethyl carbonate on physical properties / N. Nanbu, M. Takehara, S. Watanabe, M. Ue, Y. Sasaki // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2007. – V. 80, Is. 7. – Pp. 1302–1306.
58. Electrolytic Properties of Ethyl Fluoroethyl Carbonate and Its Application to Lithium Battery / N. Tsukimori, N. Nanbu, M. Takehara, M. Ue, Y. Sasaki // *Chemistry Letters*. – 2008. – V. 37, Is. 3. – Pp. 368–369.
59. Temperature Dependence of Physical Constants of Monofluorinated Propylene Carbonate as Highly Polar Liquid / N. Nanbu, K. Takimoto, K. Suzuki, M. Ohtake, K. Hagiwara, M. Takehara, M. Ue, Y. Sasaki // *Chemistry Letters*. – V. 37, Is. 4. – Pp. 476–477.
60. Electrochemical properties of fluoropropylene carbonate and its application to lithium-ion batteries / N. Nanbu, K. Takimoto, M. Takehara, M. Ue, Y. Sasaki // *Electrochemistry Communication*. – 2008. – V. 10, Is. 5. – Pp. 783–786.
61. Review — recent advances in non-aqueous liquid electrolytes containing fluorinated compounds for high energy density lithium-ion batteries / L. Xia, H. Miao, C. Zhang, G. Z. Chen, J. Yuan // *Energy Storage Materials*. – 2021. – V. 38. – Pp. 542–570.
62. Azimi, N. Improved performance of lithium–sulfur battery with fluorinated electrolyte / N. Azimi, W. Weng, C. Takoudis, Z. Zhang // *Electrochemistry Communications*. – 2013. – V. 37. – Pp. 96–99.
63. Патент 2015193674 Япония, МПК<sup>5</sup> C08G63/64. Method for producing polyester carbonate / Wada Shinji, Okazoe Takashi, Okamoto Hidekazu, Fujimori Atsushi, Kashiwagi Kimiaki: Asahi Glass Co Ltd. - 180122, заявл. 15.08.2012, опубл. 05.11.2015 // *Chemical Abstract*. – 2015. – V. 163. – P. 618879.
64. Physical and electrolytic properties of difluorinated dimethyl carbonate / Yu. Sasaki, M. Takehara, S. Watanabe, N. Nanbu, M. Ue // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2004. – V. 125. – Pp. 1205–1209.



65. Safety improvement of lithium ion batteries by organo-fluorine compounds / Yu. Matsuda, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Aoyama // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2011. – V. 132. – Pp. 1174–1181.
66. Thermal and oxidation stability of organo-fluorine compound-mixed electrolyte solutions for lithium ion batteries / D. Nishikawa, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Aoyama // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 243. – Pp. 573–580.
67. Electrochemical Behavior of Nonflammable Organo-Fluorine Compounds for Lithium Ion Batteries / T. Achiha, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Aoyama // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2009. – V. 156, Is. 6. – Pp. A483–A486.
68. Organic carbonates: sustainable and environmentally-friendly ethylation, allylation, and benzylation reagents / O. Kreye, L. Ch. Over, T. Nitsche, R. Z. Lange, M. A. R. Meier // *Tetrahedron*. – 2015. – V. 71. – Pp. 293–300.
69. Caretto, A. Upgrading of Biobased Lactones with Dialkylcarbonates / A. Caretto, M. Noe, M. Selva, A. Perosa // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2014. – V. 2. – Pp. 2131–2141.
70. Горбунова, Т. И. Симметричные фторсодержащие диалкилкарбонаты как прекурсоры перспективных материалов / Т. И. Горбунова, А. В. Пестов, А. Я. Запечалов // *Журнал Прикладной Химии*. – 2018. – Т. 91, №4. – С. 588–593.
71. Студнев, Ю. Синтез и бактерицидная активность полифторалкилкарбаматов. / Ю. Студнев, В. Фроловский // *Химико-Фармацевтический Журнал*. – 2006. – Т. 40, №2. – С. 17–19.
72. Патент 2013203702 Япония, МПК<sup>5</sup> C07C68/08, C07C69/96. Preparation of high-purity linear carbonates by distillation / Kagawa, Michiru, Momota, Hiroshi, Yamauchi, Akiyoshi, Koh, Meiten, заявитель и патентообладатель Daikin Industries, Ltd. – № 74665, заявл. 28.03.2012, опубл. 07.10.2013 // *Chemical Abstract*. – 2013. – V. 159. – P. 576913.
73. Bis(2,2,2-trifluoroethyl) Carbonate as a Condensing Agent in One-Pot Parallel Synthesis of Unsymmetrical Aliphatic Ureas / A. V. Bogolubsky, Yu. S. Moroz, P. K. Mykhailiuk, D. S. Granat, S. E. Pipko, A. I. Konovets, R. Doroschuk, A. Tolmachev // *ACS Combinatorial Science*. – 2014. – V. 16. – Pp. 303–308.
74. Tamboli, A. H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol / A. H. Tamboli, A. A. Chaugule, H. Kim // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 323. – Pp. 530–544.

75. Babad, H. Chemistry of phosgene / H. Babad, A. G. Zeiler // *Chemical Reviews*. – 1973. – V. 73, Is. 1. – Pp. 75–91.
76. Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO<sub>2</sub> / E. Leino, P. Maki-Arvela, V. Eta, D. Y. Murzin, T. Salmi, J.-P. Mikkola // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 383. – Pp. 1–13.
77. Delledonne, D. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC): a new catalytic system / D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1995. – V. 488, Is. 1–2. – Pp. 15–19.
78. Sakakura, T. Transformation of Carbon Dioxide / T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – Pp. 2365–2387.
79. Kumar, S. An easy base-assisted synthesis of unsymmetrical carbonates from alcohols with dimethyl carbonate / S. Kumar, S. L. Jain // *Monatshefte fuer Chemie - Chemical Monthly*. – 2014. – V. 145, Is. 5. – Pp. 791–795.
80. Tabanelli, T. The design of efficient carbonate interchange reactions with catechol carbonate / T. Tabanelli, E. Monti, F. Cavani, M. Selva // *Green Chemistry*. – 2017. – V. 19, Is. 6. – Pp. 1519–1528.
81. Selva, M. Green approaches to highly selective processes: Reactions of dimethyl carbonate over both zeolites and base catalysts / M. Selva // *Pure and Applied Chemistry*. – 2007. – V. 79, Is. 11. – Pp. 1855–1867.
82. Rivetti, F. In *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment* / F. Rivetti, U. Romano, D. Delledonne // Washington: American Chemical Society. – 1996. – P. 251.
83. One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate Catalyzed by [bmim]BF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>ONa / X. Chen, C. Hu, J. Su, T. Yu, Z. Gao // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2006. – V. 27, Is. 6. – Pp. 485–488.
84. Арико, Ф. Диметилкарбонат – современный «зеленый» реагент и растворитель / Ф. Арико, П. Тундо // *Успехи Химии*. – 2010. – Т. 79, №6. – С. 532–542.
85. Ionic Liquids: The Synergistic Catalytic Effect in the Synthesis of Cyclic Carbonates. Review / W. Cheng, Q. Su, J. Wang, J. Sun, F. Ng // *Catalysts*. – 2013. – V. 3. – Pp. 878–901.
86. Shukla, K. Synthesis of organic carbonates from alcoholysis of urea: A review / K. Shukla, V. C. Srivastava // *Catalysis Reviews*. – 2017. – V. 59, Is. 1. – Pp. 1–43.

87. Kindermann, N. Synthesis of Carbonates from Alcohols and CO<sub>2</sub> / N. Kindermann, T. Jose, A. W. Kleij // *Topics in Current Chemistry*. – 2017. – V. 375, Is. 1. – Pp. 1–28.
88. Aresta, M. Energy issues in the utilization of CO<sub>2</sub> in the synthesis of chemicals: The case of the direct carboxylation of alcohols to dialkyl-carbonates / M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Dutta // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 281. – Pp. 345–351.
89. Lu, X. B. Cobalt catalysts for the coupling of CO<sub>2</sub> and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates / X. B. Lu, D. J. Darensbourg // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41. – Pp. 1462–1484.
90. Sakakura, T. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide: catalysis and mechanism / T. Sakakura, J.-C. Choi, Y. Saito, T. Sako // *Polyhedron*. – 2000. – V. 19, Is. 5. – Pp. 573–576.
91. Kizlink, J. Preparation of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide in the Presence of Sn(IV) and Ti(IV) Alkoxides and Metal Acetates / J. Kizlink, I. Pastucha // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 1995. – V. 60, Is. 4. – Pp. 687–692.
92. Zhao, T. Novel reaction route for dimethyl carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and methanol / T. Zhao, Y. Han, Y. Sun // *Fuel Processing Technology*. – 2000. – V. 62. – Pp. 187–194.
93. Tomishige, K. Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide / K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Fujimoto // *Journal of Catalysis*. – 2000. – V. 192, Is. 2. – Pp. 355–362.
94. Low pressure CO<sub>2</sub> to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration / M. Honda, A. Suzuki, B. Noorjahan, K. Fujimoto, K. Suzuki, K. Tomishige // *Chemical Communications*. – 2009. – V. 30. – Pp. 4596–4598.
95. Tomishige, K. Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution heterogeneous catalyst: effect of H<sub>2</sub>O removal from the reaction system / K. Tomishige, K. Kunimori // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 237. – Pp. 103–109.
96. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxometalates under mild conditions / C. Jiang, Y. Guo, C. Wang, C. Hu, Y. Wu, E. Wang // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 256. – Pp. 203–212.

97. Ikeda, Y. Promoting effect of phosphoric acid on zirconia catalysts in selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide / Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Tomishige, K. Fujimoto // *Catalysis Letters*. – 2000. – V. 66. – Pp. 59–62.
98. Wu, X. L. Direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) using Cu-Ni/VSO as catalyst / X. L. Wu, Y. Z. Meng, M. Xiao, Y. X. Lu // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V. 249. – Pp. 93–97.
99. Choi, J.-C. Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol / J.-C. Choi, L.-N. He, H. Yasuda, T. Sakakura // *Green Chemistry*. – 2002. – V. 4, Is. 3. – Pp. 230–234.
100. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide Catalyzed by Titanium Alkoxides with Polyether-type Ligands / K. Kohno, J.-C. Choi, Y. Ohshima, H. Yasuda, T. Sakakura // *ChemSusChem*. – 2008. – V. 1, Is. 3. – Pp. 186–188.
101. Chemical Conversion of CO<sub>2</sub>: Evaluation of Different Ionic Liquids as Catalysts in Dimethyl Carbonate Synthesis / M. O. Vieira, A. S. Aquino, M. K. Schütz, F. D. Vecchia, R. Ligabue, M. Seferin, S. Einloft // *Energy Procedia*. – 2017. – V. 114. – Pp. 7141–7149.
102. Yang, Z.-Z. Dimethyl carbonate synthesis catalyzed by DABCO-derived basic ionic liquids via transesterification of ethylene carbonate with methanol / Z.-Z. Yang, L.-N. He, X.-Y. Dou, S. Chanfreau // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – V. 51, Is. 21. – Pp. 2931–2934.
103. Lee, K.-H. Dimethyl carbonate synthesis via transesterification of ethylene carbonate and methanol using ionic liquid catalysts immobilized on mesoporous cellular foams / K.-H. Lee, S. Lee, D. Shin, H.-S. Hahm // *Research on Chemical Intermediates*. – 2016. – V. 42, Is. 1. – Pp. 109–121.
104. Transesterification of ethylene carbonate to dimethyl carbonate catalyzed by CeO<sub>2</sub> materials with various morphologies / H. Zheng, Y. Hong, J. Xu, B. Xue, Y.-X. Li // *Catalysis Communications*. – 2018. – V. 106. – Pp. 6–10.
105. Optimization of Catalytic Distillation for the Synthesis of Dimethyl Carbonate by Response Surface Methodology / Y. Feng, B. Guo, S. Tang, Y. Liu, J. Liu, J. Lv // *ChemistrySelect*. – 2020. – V. 5, Is. 47. – Pp. 14955–14965.
106. Mutlu, H. TBD catalysis with dimethyl carbonate: a fruitful and sustainable alliance / H. Mutlu, J. Ruiz, S. C. Solleder, M. A. R. Meier // *Green Chemistry*. – 2012. – V. 14, Is. 6. – Pp. 1728–1735.

107. Efficient synthesis of organic carbonates and poly(1,4-butylene carbonate-co-terephthalate)s / J. G. Kim, J. Y. Jeon, J. Chun, C. S. Kim, P. C. Lee, B. Y. Lee // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – V. 134, Is. 24. – Pp. 44951–44957.
108. Ramesh, S. NaAlO<sub>2</sub> supported on titanium dioxide as solid base catalyst for the carboxymethylation of allyl alcohol with DMC / S. Ramesh, F. Devred, D. P. Debecker // *Applied Catalysis A, General*. – 2019. – V. 581. – Pp. 31–36.
109. Recent Progress in Synthesis of Glycerol Carbonate and Evaluation of Its Plasticizing Properties / P. De Caro, M. Bandres, M. Urrutigoity, C. Cecutti, S. Thiebaud-Roux // *Frontiers in Chemistry*. – 2019. – V. 7. – Pp. 1–13.
110. Ash Catalyzed Synthesis of Long-Chain Dialkyl Carbonates Through Carbonyl Exchange Reaction / K. Lopinti, M. Sharma, M. Chakradhar, A. K. Arora, V. Kagdiyal, S. K. Majumdar // *Catalysis Letters*. – 2019. – V. 150, Is. 4. – Pp. 1163–1175.
111. Onder, E. The manufacture of organic carbonate-poly(methyl ethylacrylate) nanoweb with thermal buffering effect / E. Onder, N. Sarier, R. Arat // *Thermochimica Acta*. – 2017. – V. 657. – Pp. 170–184.
112. Kenar, J. A. Synthesis and characterization of dialkyl carbonates prepared from mid-, long-chain, and guerbet alcohols / J. A. Kenar, G. Knothe, A. L. Copes // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – V. 81, Is. 3. – Pp. 285–291.
113. Asymmetric organic carbonate synthesis catalyzed by an enzyme with dimethyl carbonate: a fruitful sustainable alliance / Y. Zhou, Q. Jin, Z. Gao, H. Guo, H. Zhang, X. Zhou // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4, Is. 14. – Pp. 7013–7018.
114. Synthesis of unsymmetrical organic carbonates catalyzed by a sulfonic acid-functionalized zirconium phosphonate / J. Song, B. Zhang, S. Wu, Q. Wang, H. Fan, Z. Zhang, B. Han // *Pure and Applied Chemistry*. – 2012. – V. 84, Is. 3. – Pp. 675–684.
115. Organotin-oxomolybdate coordination polymer as catalyst for synthesis of unsymmetrical organic carbonates / J. Song, B. Zhang, T. Wu, G. Yang, B. Han // *Green Chemistry*. – 2011. – V. 13, Is. 4. – Pp. 922–927.
116. Banno, T. Synthesis and Properties of Biodegradable and Chemically Recyclable Cationic Surfactants Containing Carbonate Linkages / T. Banno, K. Toshima, K. Kawada, S. Matsumura // *Journal Oleo Science*. – 2007. – V. 56, Is. 9. – Pp. 493–499.

117. Banno, T. Creation of Novel Green and Sustainable Gemini-Type Cationics Containing Carbonate Linkages / T. Banno, K. Kawada, S. Matsumura // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2010. – V. 13, Is. 4. – Pp. 387–398.
118. Brace, N. O. Synthesis and Some Novel Reactions of  $\alpha,\alpha$ -Dichloroperfluoroalkyl Esters / N. O. Brace, W. B. McCormack // *Journal of Organic Chemistry*. – 1961. – V. 26, Is. 12. – Pp. 5091–5099.
119. Патент 2006088009 Япония, МПК<sup>5</sup> H01M14/00, H01M8/02, B82Y30/00, B82Y99/00, H01B1/06, H01G11/06, H01G11/30, H01G11/36, H01G11/54, H01G11/58, H01G9/035, H01M10/052, H01M10/0569, H01M10/36. Electrolyte solution / Meiten, Koh; Akiyoshi, Yamauchi, заявитель и патентообладатель Daikin Industries, Ltd. – № 844873, заявл. 14.02.2006, опубл. 24.08.2006 // *Chemical Abstract*. – 2006. – V. 145. – P. 252386.
120. Патент 2008192504 Япония, МПК<sup>5</sup> H01M10/05, H01M10/0525, H01M10/0568, H01M10/0569, H01M4/02, H01M4/485. Flame-retardant nonaqueous electrolyte solutions containing fluoro solvents, cyclic carbonates, and cyclic esters, and their use for secondary lithium batteries / Gao, Ming Tien, Nakazawa, Akira, Sakata, Hideo, Tanaka, Michiru, Yamauchi, Akiyoshi, заявитель и патентообладатель Daikin Industries, Ltd. – № 26911, заявл. 06.02.2007, опубл. 21.08.2008 // *Chemical Abstract*. – 2008. – V. 149. – P. 271609.
121. Гомолитическая фрагментация ортоэфиров 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилового спирта / С. Гизатулина, А. Соколовский, А. Гермаш, С. Злотский, Д. Рахманкулов // *Журнал Общей Химии*. – 1990. – Т. 60, №11. – С. 2565–2568.
122. Yakupov, I. Synthesis and homolytic reactions of fluorine-containing acetals and ortho esters // I. Yakupov // *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Carl Schorlemmer Leuna-Merseburg*. – 1989. – V. 31, Is. 5. – Pp. 599–609.
123. Реакции пентафторфенола и полифторированных спиртов с  $\text{CCl}_4$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  / Т. Петрова, А. Рябичев, Т. Савченко, И. Колесникова, В. Платонов // *Журнал Органической Химии*. – 1988. – Т. 24, №7. – С. 1513–1517.
124. Ue, M. Nonaqueous Electrolytes with Advances in Solvents. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. Modern Aspects of Electrochemistry / M. Ue, Y. Sasaki, Y. Tanaka, M. Morita // *Springer Science + Business Media. New York*. – 2014. – V. 58. – Pp. 93–165.
125. Патент 2004010491А Япония, МПК<sup>5</sup> C07C68/00, C07C69/96, H01M6/16. Method for producing saturated fluorinated chain carbonate / Sasaki, Yukio; Takehara, Masahiro; Ue, Makoto,

заявитель и патентообладатель Mitsubishi Chem. Corp., Ltd. – № 1354475, заявл. 03.06.2002, опубл. 15.01.2004 // Chemical Abstract. – 2005. – V. 144. – P. 87956.

126. Synthesis of Fluorinated Dimethyl Carbonates by Direct Fluorination. Synthetic Communications / M. Takehara, S. Watanabe, N. Nanbu, M. Ue, Y. Sasaki // Synthetic Communications. – 2004. – V. 34, Is. 8. – Pp. 1367–1375.

127. Sasaki, Y. Organic Electrolytes of Secondary Lithium Batteries / Y. Sasaki // Electrochemistry. – 2008. – 76, Is. 1. – Pp. 2–15.

128. Патент 2013203702 Япония, МПК<sup>5</sup> C07C68/08, C07C69/96. Preparation of high-purity linear carbonates by distillation / Kagawa, Michiru, Momota, Hiroshi, Yamauchi, Akiyoshi, Koh, Meiten, заявитель и патентообладатель Daikin Industries, Ltd. – № 74665, заявл. 28.03.2012, опубл. 07.10.2013 // Chemical Abstract. – 2013. – V. 159. – P. 576913.

129. Патент 20120141870 США, МПК<sup>5</sup> C07C67/14, C07C69/63, H01M10/056. Multifunctional sulfone/fluorinated ester solvents / Chen, Xudong, Holstein, William L.: заявитель и патентообладатель E. I. Du Pont de Nemours and Company. – № 961602, заявл. 07.12.2010, опубл. 07.01.2012 // Chemical Abstract. – 2012. – V. 157. – P. 82147.

130. Патент 2009072502 Япония, МПК<sup>5</sup> C07C68/00, C07C69/96, C07D317/36, C07D317/38, C07D319/06. Method for producing fluoroalkyl carbonate compound / Okamoto, Hidekazu; Tajima, Kouhei; Okazoe, Takashi, заявитель и патентообладатель Asahi Glass Co., Ltd. – № 702054, заявл. 02.12.2008, опубл. 11.06.2009 // Chemical Abstract. – 2009. – V. 151. – P. 33110.

131. Патент 2005123656 Япония, МПК<sup>5</sup> C07C68/02, C07C68/06, C07C69/96, H01G11/60, H01G9/02, H01M10/0569, H01M6/16. Preparation of fluoroalkyl methyl carbonates for use as solvents in non-aqueous electrolyte solution / Okamoto Hidekazu, заявитель и патентообладатель Asahi Glass Company, Limited. – № 10816, заявл. 16.06.2004, опубл. 29.12.2005 // Chemical Abstract. – 2005. – V. 144. – P. 87956.

132. Патент 109232256А Китай, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C68/08, C07C69/96. Synthesis method of fluorine-containing carbonate / Zhao, Jingwei; Xin, Yong; Du, Tianyu; Sun, Anle; Xie, Zengyong, заявитель и патентообладатель Jiujiang Tinci Materials Technology. – № 118328, заявл. 02.11.2018, опубл. 18.01.2019 // Chemical Abstract. – 2019. – V. 170. – P. 501084.

133. Патент 2627274 РФ, МПК<sup>5</sup> C07C67/03, C07C69/96, B01J31/22. Способ получения бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбоната / Запевалов, Александр; Пестов, Александр,

заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. – № 134388, заявл. 22.08.2016, опубл. 04.08.2017 // Бюл. № 22. – 2017.

134. Патент 2605604 РФ, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C68/08, C07C69/96. Способ получения 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилэтилкарбоната / Запевалов, Александр; Пестов, Александр, заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. – № 100791, заявл. 12.01.2016, опубл. 27.12.2016 // Бюл. № 36. – 2016.

135. Tundo, P. Mono-C-methylation of arylacetonitriles and methyl arylacetates by dimethyl carbonate: a general method for the synthesis of pure 2-arylpropionic acids // P. Tundo, M. Selva, A. Bomben // *Organic Syntheses*. – 1999. – V.76. – Pp. 169–173.

136. Tundo, P. The Chemistry of Dimethyl Carbonate / P. Tundo, M. Selva // *Accounts of Chemical Research*. – 2002. – V. 35. – Pp. 706–716.

137. Selva, M. Selective mono-methylation of arylacetonitriles and methyl arylacetates by dimethyl carbonate / M. Selva, C. Marques, P. Tundo // *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1994. – Pp. 1323–1328.

138. Патент 101704751 Китай, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C69/96. Method for synthesis of methyl ethyl carbonate / Jia, Mingjun, Shi, Jinghui, Liu, Gang, Zhao, Guoming, Zhang, Wenxiang, заявитель и патентообладатель Jilin University. – № 10217909, заявл. 24.11.2009, опубл. 12.05.2010 // *Chemical Abstract*. – 2010. – V. 153. – P. 14648.

139. Патент 1900047 Китай, МПК<sup>5</sup> B01J21/04, B01J23/04, B01J23/06, B01J23/835, C07C68/06, C07C69/96. Process for preparing methyl ethyl carbonate by ester exchanging reaction / Hu, Wangming, Jiang, Yanjun, заявитель и патентообладатель Zhejiang University. – № 10052527, заявл. 19.07.2006, опубл. 24.01.2007 // *Chemical Abstract*. – 2007. – V. 146. – P. 206011.

140. Патент 101289395 Китай, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C69/96. Method for preparing methyl ethyl carbonate / Zhou, Gang, Zhou, Tiancheng, заявитель и патентообладатель BYD Company Limited. – № 10074077, заявл. 16.04.2007, опубл. 22.10.2008 // *Chemical Abstract*. – 2008. – V. 149. – P. 533833.

141. Li L. Synthesis of ethyl methyl carbonate by transesterification / L. Li // *Hecheng Huaxue*. – 2004. – V. 12, Is. 2. – Pp. 197–200.



142. Патент 102850223 Китай, МПК<sup>5</sup> B01J31/02, C07C68/06, C07C69/96. Method for synthesizing ethyl methyl carbonate from dimethyl carbonate and ethanol with imidazole-like ionic liquid as catalyst / Xue, Bing, Qi, Hu, Li, Yongxin, Xu, Jie, заявитель и патентообладатель Changzhou University. – № 10346592, заявл. 18.09.2012, опубл. 02.01.2013 // Chemical Abstract. – 2008. – V. 149. – P. 533833.
143. Kinetic model of the catalytic reaction of dimethylcarbonate with alcohols in the presence  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  and  $\text{W}(\text{CO})_6$  / K. F. Koledina, S. N. Koledin, N. A. Schadneva, Y. Y. Mayakova, I. M. Gubaydullin // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2017. – V. 121, Is. 2. – Pp. 425–438.
144. Subodh, K. An easy base-assisted synthesis of unsymmetrical carbonates from alcohols with dimethyl carbonate / K. Subodh, J. Suman // Monatshefte fuer Chemie. – 2014. – V. 145, Is. 5. – Pp. 791–795.
145. Wang, H. Simulation of reactive distillation for diethyl carbonate synthesis by transesterification / H. Wang, Yu Jisuanji // Yingyong Huaxue. – 2013. – V. 30, Is. 5. – Pp. 537–541.
146. Кузнецов, В. Разработка комплексного подхода к синтезу триметиленкарбоната как мономера биоразлагаемых полимеров / В. Кузнецов, М. Первова, А. Пестов // Журнал Органической Химии. – 2014. – Т. 50, №5. – С. 668–672.
147. Патент 2006054832 С. Корея, МПК<sup>5</sup> C07C68/08. Method for preparing asymmetric linear carbonate / Lee, Min-Hyuk, Park, Jeong-Ho, Kim, Seung-Hwan, Park, Seong-Sam, заявитель и патентообладатель Sk Chemicals Co., Ltd. – № 93604, заявл. 16.11.2004, опубл. 26.05.2006 // Chemical Abstract. – 2006. – V. 144. – P. 488323.
148. Патент 103214373 Китай, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C69/96. Ethyl methyl carbonate synthesis method / Yang, Yanzhao, Wang, Jun, заявитель и патентообладатель Shandong University. – № 10162626, заявл. 06.05.2013, опубл. 24.07.2013 // Chemical Abstract. – 2013. – V. 159. – P. 305326.
149. Патент 102212010 Китай, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C69/96. Method for synthesizing ethyl methyl carbonate / Xue, Bing, Li, Yongxin, Liu, Na, Xu, Jie, заявитель и патентообладатель Changzhou University. – № 10089412, заявл. 11.04.2011, опубл. 12.10.2011 // Chemical Abstract. – 2011. – V. 155. – P. 512957.
150. Патент 103172519 Китай, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C69/96. Synthetic method of methyl ethyl carbonate / Deng, Youquan, Wang, Liguo, Fei, Yuqing, Liu, Shimin, Lu, Liujin, Ma, Xiangyuan, заявитель и патентообладатель Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences.

– № 10439999, заявл. 23.12.2011, опубл. 26.06.2013 // Chemical Abstract. – 2013. – V. 159. – P. 165819.

151. Zhuo G. Synthesis of ethyl methyl carbonate by homogeneous catalysis / G. Zhuo, G. Shen // Cuihua Xuebao. – 2004. – V. 25, Is. 3. – Pp. 171–172.

152. Патент 101357889 Китай, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C69/96. Methyl ethyl carbonate preparation method / Zhou, Gang, Zhou, Tiancheng, заявитель и патентообладатель BYD Company Limited. – № 10143401, заявл. 31.07.2007, опубл. 04.02.2009 // Chemical Abstract. – 2009. – V. 150. – P. 259628.

153. Shen, Z. L. A new catalytic transesterification for the synthesis of ethyl methyl carbonate / Z. L. Shen, X. Z. Jiang, W. J. Zhao // Catalysis Letters. – 2003. – V. 91, Is. 1/2. – Pp. 63–67.

154. Takagaki, A. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkylcarbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst / A. Takagaki, K. Iwatani, S. Nishimura, K. Ebitani // Green Chemistry. – 2010. – V. 12. – Pp. 578–581.

155. Cerium-Based Binary and Ternary Oxides in the Transesterification of Dimethylcarbonate with Phenol / A. Dibenedetto, A. Angelini, L. di Bitonto, E. De Giglio, S. Cometa, M. Aresta // ChemSusChem. – 2014. – V.7. – Pp. 1155–1161.

156. Higher conversion rate of phenol alkylation with diethylcarbonate by using synthetic flyash-based zeolites / S. Gjyli, A. Korpa, T. Tabanelli, R. Trettin, F. Cavani, C. Belviso // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – V. 284. – Pp. 434–442.

157. Perosa, A. Alkyl methyl carbonates as methylating agents. The O-methylation of phenols / A. Perosa, M. Selva, P. Tundo, F. Zordan // Synlett. – 2000. – V. 2. – Pp. 272–274.

158. Efficient synthesis of diphenyl carbonate from dibutyl carbonate and phenol using square-shaped Zn-Ti-O nanoplates as solid acid catalysts / P. Wang, S. Liu, F. Zhou, B. Yang, A. S. Alshammari, Y. Deng // RSC Advances. – 2015. – V. 5, Is. 103. – Pp. 84621–84626.

159. Патент 2015040187 Япония, МПК<sup>5</sup> C07C68/06, C07C68/08, C07C69/96. Continuous process for preparing diaryl carbonate by the transesterification and disproportionation reaction with high energy efficiency / Shimokawa Keisuke, Takahashi Toru, Inagaki Susumu, Liu Hong Yu, Harada Hidefumi, заявитель и патентообладатель Mitsubishi Gas Chemical Co. – № 171657, заявл. 21.08.2013, опубл. 02.03.2015 // Chemical Abstract. – 2015. – V. 162. – P. 353591.

160. Патент 2015050291. Европа, МПК<sup>5</sup> C07C67/48, C07C69/96. Method for the preparation of aromatic carbonate ester / Lee, Chang Hoon, Kim, Dong Baek, Lee, Yeon Ju, Kwon, O. Sung, Yang, Il Hwan, заявитель и патентообладатель Cheil Industries Inc. – № 118207, заявл. 02.10.2013, опубл. 09.04.2015 // Chemical Abstract. – 2015. – V. 162. – P. 474944.
161.  $\beta$ -Aminocarbonates in regioselective and ring expansion reactions / F. Aricò, A. S. Aldoshin, M. Musolino, M. Crisma, P. Tundo // Journal of Organic Chemistry. – 2018. – V. 83. – Pp. 236–243.
162. Kato, T. Negative cross-resistance of benzimidazole resistant strains of *Botrytis cinerea*, *Fusarium nivale* and *Pseudocercospora herpotrichoides* to various pesticides / T. Kato, K. Suzuki, J. Takahashi, K. Kamoshita // Journal of Pesticide Science. – 1984. – V. 9. – Pp. 489–493.
163. Aresta, M. ChemInform Abstract: Carbon Dioxide: A Substitute for Phosgene. / M. Aresta, E. Quaranta // ChemInform. – 2010. – V. 27, Is. 3. – Pp. 32–40.
164. Greene, T. Protective Groups in Organic Synthesis. (3rd Ed.) / T. Greene, P. Wuts. – New York : Wiley. – 1999. – 779 p.
165. Tundo, P. Dimethyl Carbonate as an Ambident Electrophile. / P. Tundo, L. Rossi, A. Loris // Journal of Organic Chemistry. – 2005. – V. 70, Is. 6. – Pp. 2219–2224.
166. Tundo, P. Direct synthesis of N-methylurethanes from primary amines with dimethyl carbonate. / P. Tundo, S. Bressanello, A. Loris, G. Sathicq // Pure and Applied Chemistry. – 2005. – V. 77, Is. 10. – Pp. 1719–1725.
167. Green and practical synthesis of carbamates from ureas and organic carbonates / X. Guo, J. Shang, J. Li, L. Wang, Y. Ma, F. Shi, Y. Deng // Synthetic Communications. – 2011. – V. 41. – Pp. 1102–1111.
168. Shivarkar, A. B. Carbamate synthesis via transfunctionalization of substituted ureas and carbonates / A. B. Shivarkar, S. P. Gupte, R. V. Chaudhari // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – V. 223. – Pp. 85–92.
169. A new route of CO<sub>2</sub> catalytic activation: syntheses of N-substituted carbamates from dialkylcarbonates and polyureas / J. Shang, S. Liu, X. Ma, L. Lu, Y. Deng // Green Chemistry. – 2012. – V. 14. – Pp. 2899–2906.
170. Lissel, M. Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel unter phasen-transfer-katalytischen Bedingungen / M. Lissel, S. Schmidt, B. Neumann // Synthesis. – 1986. – V. 5. – Pp. 382–383.

171. Selva, M. Highly chemoselective methylation and esterification reactions with dimethyl carbonate in the presence of NaY faujasite. The case of mercaptophenols, mercaptobenzoic acids, and carboxylic acids bearing oh substituents / M. Selva, P. Tundo // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – V. 71, Is. 4. – Pp. 1464–1470.
172. Methoxycarbonylation of ketones with dimethyl carbonate over solid base / D. Wu, X. Fu, F. Xiao, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun // *Catalysis Communications*. – 2008. – V. 9, Is. 5. – Pp. 680–684.
173. Chen, Z. Novel route for the synthesis of methyl propionate from 3-pentanone with dimethyl carbonate over solid bases / Z. Chen, D. Wu // *Journal of Chemical Research*. – 2011. – V. 50, Is. 22. – Pp. 12343–12348.
174. Bomben, A. Dimethyl Carbonate as a Methylating Agent. The Selective Mono-C-methylation of Alkyl Aryl Sulfones / A. Bomben, M. Selva, P. Tundo // *Journal of Chemical Research*. – 1997. – V. 12. – Pp. 448–449.
175. Valli, V. L. K. A Simple, Convenient, and Efficient Method for the Synthesis of Isocyanates from Urethanes / V. L. K. Valli, H. Alper // *Journal of Organic Chemistry*. – 1995. – Vol. 60, Is. 1. – Pp. 257–258.
176. Патент 2011125429 Япония, МПК<sup>5</sup> C07C263/04, C07C265/14, C07C269/04, C07C271/20, C07C271/24. Carbamate compound, and method for the preparation of isocyanate therefrom / Okazoe, Takashi, Nagasaki, Yuko, Okamoto, Hidekazu, заявитель и патентообладатель Asahi Glass Co., Ltd. – № 86126, заявл. 02.04.2010, опубл. 13.10.2011 // *Chemical Abstract*. – 2011. – V. 155. – P. 535845.
177. Otera J. Переэтерификация. Химические обзоры / J. Otera // *Chemical Reviews*. – 1993. – V. 93, Is. 4. – Pp. 1449–1470.
178. Кузнецов В. А. Новый синтез диалкилкарбонатов из алкиленкарбонатов и алкоксидов титана / В. А. Кузнецов, А. В. Пестов, М. Г. Первова, Ю. Г. Ятлук // *Журнал Органической Химии*. – 2013. – Т. 49, №7. – С. 1092–1093.
179. Кузнецов, В. А. Разработка комплексного подхода к синтезу триметиленкарбоната в качестве мономера для биоразлагаемых полимеров / В. А. Кузнецов, М. Г. Первова, А. В. Пестов // *Журнал Органической Химии*. – 2014. – Т. 50. – С. 668–672.
180. Справочник химика / ред. Б.П. Никольский. – Москва: Химия; Издание 2-е, перераб. и доп., Т.3. 1964. – 1008 с.

181. Диалкил- и алкиленкарбонаты в реакции N-алкилирования имидазолов / И. С. Габов, Л. А. Хамидуллина, И. С. Пузырев, М. А. Ежикова, М. И. Кодесс, А. В. Пестов // Журнал Органической Химии. – 2020. – V. 56, № 12. – С. 1852–1861.
182. Reactions of Dimethyl Carbonate with Aliphatic Amines Under High Pressure / D. Margetić, I. Antonac, Z. Glasovac, M. Eckert-Maksić, L. Maksimović // Synthetic Communications. – 2011. – V. 41, Is. 15. – Pp. 2283–2289.
183. Sølvhøj, A. Monoprotection of Triamines with Alkyl Phenyl Carbonates / A. Sølvhøj, C. Tortzen, J. Christensen // Organic Preparations and Procedures International. – 2012. – V. 44, Is. 4. – Pp. 397–400.
184. Krapcho, A. Mono-Protected Diamines. N-tert-Butoxycarbonyl- $\alpha,\omega$ -Alkanediamines from  $\alpha,\omega$ -Alkanediamines / A. Krapcho, C. Kuell // Synthetic Communications. – 1990. – V. 20, Is. 16. – Pp. 2559–2564.
185. Rannard, S. The Selective Reaction of Primary Amines with Carbonyl Imidazole Containing Compounds: Selective Amide and Carbamate Synthesis / S. Rannard, N. Davis // Organic Letters. – 2000. – V. 2, Is. 14. – Pp. 2117–2120.
186. Беллами, Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Дж. Беллами. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 590 с.
187. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules / D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli. – New York : Academic Press, 1991. – 504 p.
188. Zaggia A. Synthesis and Application of Perfluoroalkyl Quaternary Ammonium Salts in Protein-Based Fire-Fighting Foam Concentrates / A. Zaggia, L. Conte, G. Padoan, R. Bertani // Journal of Surfactants and Detergents. – 2010. – V. 13, Is. 1. – Pp. 33–40.
189. G. Scheldrik, SHELXS 97 and SHELXL 97, University of Gottingen, Germany, 1997.

## Приложение

Общество с  
ограниченной  
ответственностью  
"НЕОХИМ"

404110 Волгоградская обл., г.Волжский, ул. Космонавтов, 14  
Тел/факс (8443) 20-19-22, 25-98-81  
E-mail: info@rut44.ru  
P/c 40702810301400257573 АО Банк "Национальный стандарт"  
г. Москва  
K/c 30101810045250000498 БИК 044525498  
ИНН 3435026803 КПП 343501001

Исх.№7/н от 29.06.21 г.

### Акт

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы

#### Семеновой Анны Михайловны

Настоящим актом подтверждаем внедрение результатов диссертационной работы (по специальности 02.00.03 – Органическая химия) Семеновой А. М. «Синтез и реакционная способность диалкилкарбонатов, в том числе фторсодержащих».

В настоящее время после продолжительного упадка производства малотоннажных органических соединений вновь начала возрастать потребность в специализированных компонентах. Так, на отечественном рынке химических реактивов отсутствуют коммерческие предложения по фторсодержащим карбонатам, как бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат (CAS 1422-70-4), этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат (CAS 277332-96-4), бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат (CAS 4454-75-5), этил(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат (CAS 130383-99-2), бис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторпропил)карбонат (CAS 866-05-7).

При анализе отечественной патентной и периодической литературы были обнаружены новые работы, посвященные разработке новых методов синтеза указанных карбонатов, в том числе не использующие фосгены. В рамках договора № 420 от 1 сентября 2020 года между Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) и Индивидуальным предпринимателем Елагиной Светланой Вениаминовной осуществлена разработка препаративного метода получения, проведено масштабирование синтеза (до 1 кг) и наработаны опытные партии бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната в требуемых количествах.

Таким образом, полученные в диссертационной работе Семеновой А. М. результаты по разработке новых методов синтеза и препаративному получению фторсодержащих карбонатов являются своевременными и актуальными для современного развития отечественной промышленности, поскольку практически обеспечивают текущие

возникающие потребности в специализированных малотоннажных органических компонентах. При этом достижения диссертационной работы вносят вклад в совершенствование методической базы препаративного безфосгенного получения органических карбонатов, в разработку аналитических методик их анализа, а также расширяют практическое применение фторсодержащих соединений.

Директор



В. С. Елагин