

54  
A82

Академия наук СССР  
Орденa Ленина институт элементоорганических  
соединений

---

На правах рукописи

В.Р.ПОЛИЩУК

ФТОРАЛИФАТИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ  
НЕКОТОРЫХ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

/077- химия элементоорганических соединений/

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
академик И.Л.Клуцянц,  
докт.хим.наук Л.С.Герман

Москва  
1970

СК

УДК 647.2

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте элементо-органических соединений АН СССР.

Научные руководители: академик И.Л.КНУНЯНЦ,  
доктор химических наук Л.С.ГЕРМАН.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Р.Н.СТЕРЛИН  
кандидат химических наук Д.Н.КРАВЦОВ

Ведущее предприятие: МГУ им.М.В.Ломоносова

Автореферат разослан " " январь 1971 г.

Защита диссертации состоится " " март 1971 г.

на заседании Ученого Совета Ордена Ленина Института элементо-органических соединений АН СССР по адресу: Москва, ул.Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФЗОС АН СССР.

Ученый секретарь  
канд.хим.наук

(Р.А.Соколик)

*Р. Соколик*

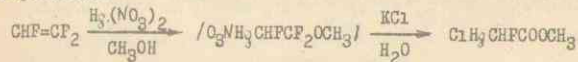
54  
AB2

Изучение фторсодержащих металлоорганических соединений открывает новые синтетические возможности в области фторорганической химии. Кроме того, их исследование важно для разработки ряда теоретических проблем химии фтора и металлоорганической химии.

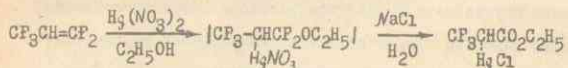
Настоящая работа посвящена исследованию эфиров  $\alpha$ -ртутированных фторкарбоновых кислот, а также изучению синтетических возможностей декарбоксилирования солей  $\alpha$ -гидроперфторизомасляной кислоты и восстановления фторалкильных производных ртути.

Эфиры  $\alpha$ -ртутированных фторкарбоновых кислот.

Первый представитель такого рода соединений - метиловый эфир хлорртутифторуксусной кислоты - получен в 1961 г. Кнунянцем, Первой и Толневой при оксимеркурировании трифторэтилена:



Мы изучили возможности распространения этой реакции на другие фторолефины. Оказалось, что 1,1,3,3,3-пентафторпропен вступает в нее так же легко.



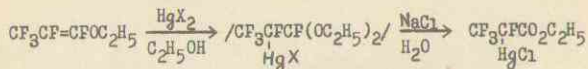
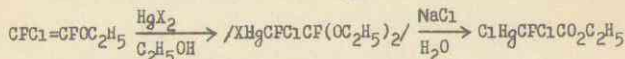
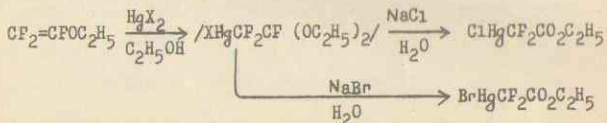
Фторолефины, не содержащие атомов водорода (трифторхлорэтилен, тетрафторэтилен), не вступают в реакцию оксимеркури-

I

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

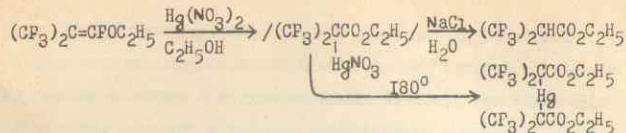
рования даже в жестких условиях. Как известно, алкилполифторвиниловые эфиры значительно активнее в реакциях электрофильного присоединения, чем соответствующие им фторолефины.

Поэтому в целях получения ряда эфиров  $\alpha$ -меркурированных фторкарбоновых кислот представлялось перспективным изучить оксимеркурирование алкилполифторвиниловых эфиров. Как нами установлено, эта реакция осуществляется чрезвычайно легко.

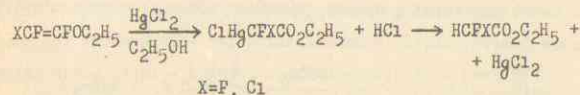


Этилгептафторизобутиленовый эфир также реагирует с азотнокислой ртутью в спиртовой среде, однако связь С-Н<sub>в</sub> продукта реакции неустойчива к действию раствора хлористого натрия, вследствие чего при обмене аниона несимметричное ртутиорганическое соединение в данном случае получено не было. Симметричный аналог получен при нагревании продукта оксимеркурирования:

2

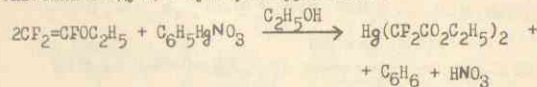


Алкилполифторвиниловые эфиры вступают в реакции оксимеркурирования и с галоидными солями ртути, однако образующиеся при этом кислоты реагируют с ртутиорганическими соединениями:



Указанная последовательность реакций - оксимеркурирование и протодемеркурирование - в сумме представляет собой катализируемое галоидными солями ртути присоединение спирта к алкилполифторвиниловым эфирам.

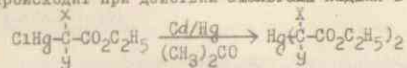
Азотнокислая фенилртуть также катализирует присоединение спирта к этил- $\beta$ -хлордифторвиниловому, этилпентафторпропениловому и этилгептафторизобутиленовому эфирам. Взаимодействие ее с этилдифторвиниловым эфиром приводит к результатам, описываемым следующим суммарным уравнением:



Соли серебра - ацетат или трифторацетат - аналогично галоидным солям ртути катализируют присоединение спирта ко всем перечисленным этилполифторвиниловым эфирам.

3

Нами изучены некоторые реакции описанных выше эфиров  $\alpha$ -меркурированных фторкарбонových кислот. Симметризация их происходит при действии амальгамы кадмия в мягких условиях:



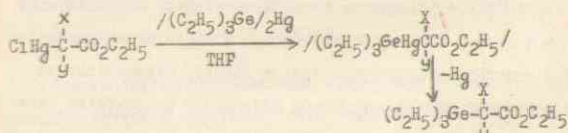
- 1) X=H, Y=F    2) X=Y=F    3) X=F, Y=Cl  
4) X=H, Y=CF<sub>3</sub>    5) X=F, Y=CF<sub>3</sub>

Эфиры симметричных  $\alpha$ -меркурированных фторкарбонových кислот легко реагируют с бромом, причем происходит разрыв обеих связей C-Hg:

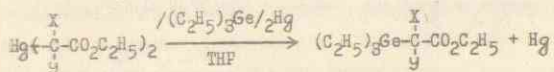


- 1) X=H, Y=F    2) X=Y=F    3) X=F, Y=Cl    4) X=F, Y=CF<sub>3</sub>  
5) X=Y=CF<sub>3</sub>

Реакцию с бис-триэтилгермилртутью нам удалось использовать для получения эфиров  $\alpha$ -гермиллированных фторкарбонových кислот:



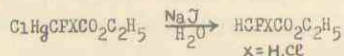
- 1) X=H, Y=F    2) X=Y=F    3) X=F, Y=Cl,    4) X=F, Y=CF<sub>3</sub>



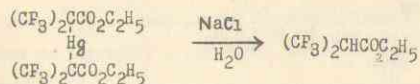
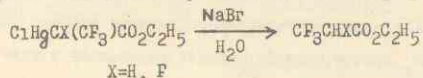
- 1) X=H, Y=F    2) X=Y=F    3) X=F, Y=Cl

В реакциях электрофильного замещения ртути в эфирах  $\alpha$ -меркурированных фторкарбонových кислот важную роль играет

нуклеофильный катализ, широко распространенный в химии металлоорганических соединений. Изученные соединения легко образуют комплексы. Так, этиловый эфир хлормеркуридифторуксусной кислоты образует устойчивый комплекс 1:1 с аммиаком; этот же эфир, а также этиловый эфир хлормеркуридифторхлоруксусной кислоты образует комплексы с иодистым натрием; этиловый эфир  $\alpha$ -хлормеркуритетрафторпропионовой кислоты в процессе образования (на стадии обмена аниона) образует устойчивый комплекс 1:1 с хлористым натрием, из которого его удается выделить лишь при многократной перекристаллизации. Нуклеофильный катализ ионом хлора - причина неустойчивости этих соединений к действию спиртового раствора HCl; даже в нейтральной среде галогенид-ионы катализируют протодемеркурирование эфиров  $\alpha$ -меркурированных фторкарбонových кислот:

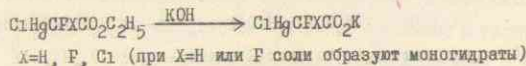


Этиловый эфир хлормеркуридифторуксусной кислоты (X=F) также реагирует с раствором иодистого натрия, однако реакция приводит к количественному выделению ионного фтора.

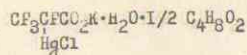


Катализируемое галогид-ионом протодемеркурирование облегчается по мере накопления электроотрицательных групп при атоме углерода, связанном с металлом. Изучение полярографического восстановления эфиров симметричных  $\alpha$ -меркурированных фторкарбоновых кислот показало, что в этом же направлении возрастает стабильность соответствующих карбанионов (кислотность атома водорода в  $\alpha$ -положении эфиров фторкарбоновых кислот).

Этиловый эфир  $\alpha$ -меркур-бис-гексафторизомасляной кислоты особенно легко замещает атом ртути на протон: эта реакция катализируется не только хлор-ионом, но и желчью (без затрагивания сложноэфирной группы!). Медленный гидролиз по связи C-Hg в этом соединении происходит даже в водном диоксане. Напротив, сложноэфирная группа в эфирах меркурированных фторуксусных кислот гладко омыляется при действии щелочи в водно-диоксановом растворе:

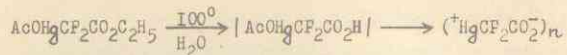


Этиловый эфир  $\alpha$ -хлормеркуртетрафторпропионовой кислоты реагирует аналогично, причем продукт реакции выделяется в виде сольвата состава

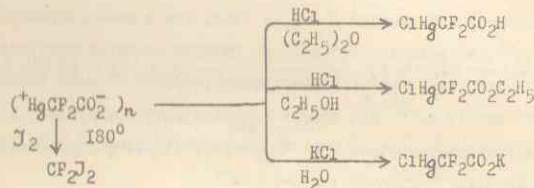


Кислотный гидролиз сложноэфирной группы без затрагивания связи C-Hg удалось осуществить на примере эфира ацетоксимеркурдифторуксусной кислоты:

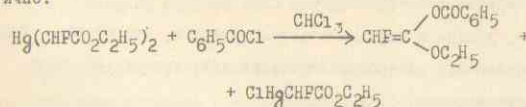
6



Изучены некоторые свойства образующейся внутренней соли оксимеркурдифторуксусной кислоты:



Существенной особенностью  $\alpha$ -меркурированных оксо-соединений, исследованной А.Н.Несмеяновым с сотр., является способность этих соединений вступать в реакции электрофильного замещения с переносом реакционного центра. Так реагирует, например, метиловый эфир меркур-бис-уксусной кислоты с хлористым бензоилом. Как нами установлено, этиловый эфир меркур-бис-фторуксусной кислоты реагирует с хлористым бензоилом аналогично:



Остальные эфиры симметричных  $\alpha$ -меркурированных фторкарбоновых кислот не реагируют с хлористым бензоилом даже в жестких условиях.

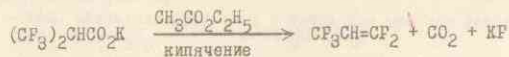
Другая особенность  $\alpha$ -меркурированных оксо-соединений - снижение частоты колебаний карбонильной группы в их ИК-спектрах по сравнению с немеркурированными аналогами. Этот эффект можно

7

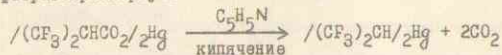
объяснить перераспределением электронной плотности между связями C-Hg и C=O. В эфирах  $\alpha$ -ртутированных фторкарбоновых кислот этот эффект выражен значительно слабее, чем в аналогах, не содержащих фтора. Так, если в метиловом эфире хлормеркуроуксусной кислоты  $\nu_{\text{C=O}}$  ниже, чем в метилацетате, на  $34 \text{ см}^{-1}$  (в среде хлороформа), то разница между этилфторацетатом и этиловым эфиром хлормеркурфторуксусной кислоты составляет лишь  $17 \text{ см}^{-1}$ . Для эфиров хлормеркурдифторуксусной, хлормеркурфторхлоруксусной и  $\alpha$ -хлормеркуртетрафторпропионовой это значение снижается до  $10$ – $12 \text{ см}^{-1}$ .

Декарбоксилирование солей  $\alpha$ -гидроперфторизомасляной кислоты.

В 1960 г. Чебурковым и Кнуныцем было показано, что калиевая соль  $\alpha$ -гидроперфторизомасляной кислоты декарбоксилируется в мягких условиях; при этом образуется  $1,1,3,3,3$ -пентафторпропен:

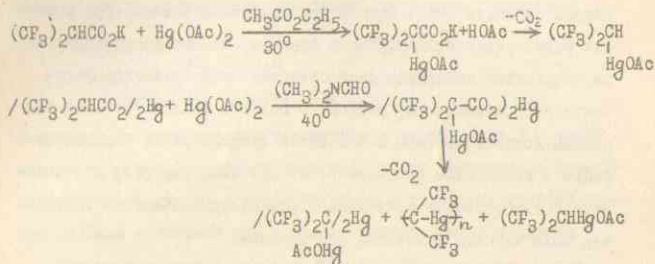


В 1965 г. Дяткин и Кнуныц с сотр. показали, что ртутная соль этой кислоты при декарбоксилировании образует бис-2H-гексафторизопропилртуть



Нами установлено, что указанные выше соли (калиевая и ртутная) замещают содержащийся в них подвижный атом водорода на ртуть при действии ацетата ртути в условиях, более мягких,

чем те, при которых происходит их декарбоксилирование. Образующиеся соли  $\alpha$ -ацетоксимеркургексафторизомасляной кислоты, структура которых подтверждена с помощью спектров ЯМР  $\text{P}^{19}$ , менее устойчивы, чем исходные соли, и выделяют  $\text{CO}_2$  в мягких условиях:



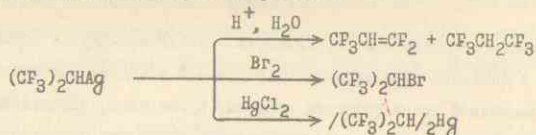
Ацетат 2H-гексафторизопропилртути в последнем случае образуется в качестве примеси за счет реакции  $\delta$  с участием имеющейся в реакционной смеси уксусной кислоты. Кроме того, обнаружены следы бис-2H-гексафторизопропилртути – продукта декарбоксилирования исходной ртутной соли  $\alpha$ -гидроперфторизомасляной кислоты.

На примере серебряной соли  $\alpha$ -гидроперфторизомасляной кислоты нами показана применимость декарбоксилирования для получения сереброорганических соединений. Эта соль количественно выделяет  $\text{CO}_2$  в мягких условиях в среде сильно ионизирующих растворителей: в ацетонитриле или диметилформамиде реакция происходит при  $40$ – $50^\circ$ , а в пиридине – при комнатной темпе-

ратуре.



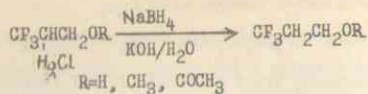
В спектре ЯМР  $F^{19}$  образующегося 2Н-гексафторизонопропилсеребра, записанном при 34°, не обнаруживается спин-спинового взаимодействия  $F^{19}-C-C-Ag$  107(109) вследствие быстрого обмена по связи C-Ag. Однако при понижении температуры в смесях растворителей, содержащих пиридин, спектр трансформируется, и удается наблюдать спин-спиновое взаимодействие фтор-серебро с константой, равной 20 Гц. Это наблюдение является прямым доказательством ковалентной природы связи углерод-серебро в насыщенном соединении. Помимо спектров ЯМР, для доказательства строения полученного металлоорганического соединения были изучены некоторые его реакции:



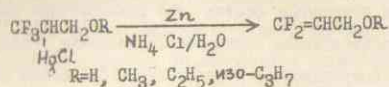
Кадмиевая соль  $\alpha$ -гидроперфторизомасляной кислоты при декарбонилировании образует лишь смесь  $CF_3CH=CF_2$  и  $CF_3CH_2CF_3$ .

#### Восстановление 2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропанола-I и его эфиров

Как нами установлено, направление восстановления 2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропанола-I и его эфиров зависит от природы восстановителя. При действии щелочного раствора боргидрида натрия указанные соединения гладко замещают ртуть на протон:



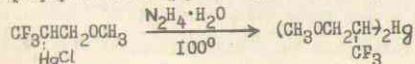
Между тем при действии цинковой пыли на эти же соединения происходит не протодемеркурирование, а  $\beta$ -алюминирование:



Указанные реакции позволяют получать в чистом виде и с хорошим выходом 3,3,3-трифторпропанол-I, ранее неизвестный 3,3-дифтораллиловый спирт, а также их эфиры - т.е. представляют собой удобные препаративные способы синтеза этих соединений.

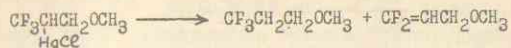
Побочной реакцией при действии цинковой пыли на 2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропанол-I и его простые эфиры является дезоксимеркурирование (выход 3,3,3-трифторпропена составляет 6-10%). Это направление реакции становится главным в среде разбавленной уксусной кислоты (вместо хлористого аммония), а также при восстановлении ацетата 2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропанола-I в среде  $NH_4Cl$ . Примечательно, что сама уксусная кислота не вызывает дезоксимеркурирования этих соединений.

Действие гидразин-гидрата на метил-2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропиловый эфир приводит к симметризации:



В более жестких условиях - при 130° в этиленгликоле - с небольшим выходом образуется смесь I:I продуктов протодемерку-

рирования и  $\beta$ -элиминирования фтора:



В отдельном опыте показано, что в условиях реакции гидразин-гидрат не отщепляет HF от этил-3,3,3-трифторпропилового эфира.

Для объяснения изложенных фактов нами было изучено полярографическое и препаративное электровосстановление 2-хлор-меркур-3,3,3-трифторпропанола-I и его эфиров. По данным полярографии, его сложный эфир - ацетат - восстанавливается с одновременным присоединением двух электронов и элиминированием ацетат-иона (идентифицирован с помощью метода скрытых предельных токов) - т.е. происходит дезоксимеркурирование. В полярограммах 2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропанола и метил-2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропилового эфира в щелочной или нейтральной среде наблюдаются две одноэлектронные волны ( $\varphi_{1/2} = -0,4$  в,  $\varphi'_{1/2} = -0,8$  в). Восстановление в последнем случае происходит практически без потребления протона. В кислой среде эти соединения восстанавливаются в одну двухэлектронную волну ( $\varphi_{1/2} = -0,4$  в).

В результате препаративного электровосстановления в потенциостатическом режиме показано, что метил-2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропиловый эфир при потенциалах, соответствующих предельному току второй волны полярографического восстановления, образует только метил-3,3-дифтораллиловый эфир. Т.е.  $\beta$ -элиминирование фтора из карбаниона  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{OCH}_3$  происходит значительно быстрее, чем его протонирование в водной

среде. Даже в присутствии кислоты в количестве, эквивалентном количеству ртутноорганического соединения, метил-3,3-дифтораллиловый эфир, полученный в результате реакции, не содержит примеси продукта протонирования карбаниона.

При том же соотношении кислота-ртутноорганическое соединение, но при потенциалах, соответствующих предельному току первой волны полярографического восстановления, происходит дезоксимеркурирование. Установленные факты облегчения кислотного дезоксимеркурирования в присутствии восстановителя (или на поверхности катода <sup>x</sup>) свидетельствуют о том, что в реакции вступает не исходное ртутноорганическое соединение, а образующаяся из него в результате одноэлектронного восстановления частица, в гораздо большей степени склонная к протонированию. По-видимому, этой частицей является анион-радикал.

Препаративное электровосстановление метил-2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропилового эфира в нейтральной среде при потенциалах, соответствующих предельному току первой волны полярографического восстановления, приводит к симметризации.

#### Выводы

1. Изучено взаимодействие алкилполифторвиниловых эфиров с солями ртути в спиртовой среде.
- в) При взаимодействии с азотнокислой или уксуснокислой ртутью получены эфиры  $\alpha$ -меркурированных фторкарбонных кислот.

x) Аналогичный эффект одновременно обнаружен Томилым с соотр. при изучении электровосстановления 2-хлормеркуретанола.



- б) Действие галогенидов ртути приводит к каталитическому присоединению спирта, вытесняющему стадию образования ртутно-органических соединений.
2. Установлено, что направление реакции алкилполифторвинилового эфира с азотнокислой фенилртутью в спиртовой среде зависит от строения эфира:
- Этилтрифторвиниловый эфир образует продукт оксимеркурирования - этиловый эфир ртути-бис-дифторуксусной кислоты.
  - Этил-β-хлордифторвиниловый, этилпентафторпропениловый и этилгексафторизобутиленовый эфиры в присутствии азотнокислой фенилртути присоединяют спирт по кратной связи.
3. Установлено, что соли серебра - ацетат или трифторацетат - катализируют присоединение спирта к алкилполифторвиниловым эфирам.
4. Изучены реакции эфиров α-меркурированных фторкарбоновых кислот:
- Установлено, что эфиры α-хлормеркурифторкарбоновых кислот симметризируются при действии амальгамы кадмия.
  - Эфиры симметричных α-меркурированных фторкарбоновых кислот реагируют с бромом, причем разрываются обе связи C-Hg.
  - При взаимодействии эфиров α-меркурированных фторкарбоновых кислот с бис-триэтилгермидртутью получены эфиры α-гермиллированных фторкарбоновых кислот.
  - Показана склонность эфиров α-меркурированных фторкарбоновых кислот к образованию комплексов с нуклеофильными частицами,

- подтверждающая важную роль нуклеофильного содействия в реакциях электрофильного замещения ртути в этих соединениях. Катализируемое галогенид-ионами протодемеркурирование эфиров α-меркурированных фторкарбоновых кислот облегчается по мере возрастания стабильности соответствующих карбанионов.
5. На основе ИК-спектров эфиров α-меркурированных фторкарбоновых кислот показано, что перераспределение электронной плотности между связями C-Hg и C=O выражено в них слабее, чем в аналогах, не содержащих фтора.
6. Исследовано декарбокислирование солей α-гидроперфторизомасляной кислоты:
- Показано, что декарбокислирование облегчается при замещении на ртуть атома водорода в α-положении.
  - При декарбокислировании серебряной соли α-гидроперфторизомасляной кислоты получено 2H-гексафторизопронилсеребро. Методом ЯМР  $F^{19}$  установлена ковалентная природа связи углерод-серебро в этом соединении.
7. Изучено взаимодействие 2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропанола-I и его эфиров с некоторыми восстановителями, в результате чего разработаны препаративные способы получения 3,3,3-трифторпропанола-I и его эфиров, а также 3,3-дифтораллилового спирта и его эфиров.
8. С помощью полярографии исследован механизм электровосстановления 2-хлормеркур-3,3,3-трифторпропанола-I и его эфиров.

Основные результаты работы опубликованы в следующих сообщениях:

1. И.Л.Кнуянц, Л.С.Герман, В.Р.Полищук. Авторское свидетельство № 256771
2. В.Р.Полищук, Л.С.Герман, И.Л.Кнуянц, Изв.АН СССР, сер. хим. 1970, 2649
3. В.Р.Полищук, Л.С.Герман, И.Л.Кнуянц, Изв.АН СССР, сер. хим. 1971, в печати.
4. В.Р.Полищук, Л.С.Герман, И.Л.Кнуянц, Изв.АН СССР, сер. хим. 1971, в печати.
5. Б.И.Петров, В.Р.Полищук, О.А.Круглая, Н.С.Вязанкин, Л.С.Герман, ДАН СССР 183, 1815 (1970).
6. Н.С.Вязанкин, О.А.Круглая, Б.И.Петров, Л.С.Герман, В.Р.Полищук, Б.Л.Дяткин, С.Р.Стерлин, Б.И.Мартынов, Изв.АН СССР, сер.хим. 1972, в печати.
7. K.P. Butin, A.N. Kazhin, I.P. Beletskaya, L.S. German, V.R. Polishchuk, J. Organomet. Chem. 25, 11 (1970)
8. В.Р.Полищук, Л.С.Герман, И.Л.Кнуянц, Изв.АН СССР, сер. хим. 1971, в печати.
9. В.Р.Полищук, Л.С.Герман, И.Л.Кнуянц, Изв.АН СССР, сер. хим. 1971, в печати.
10. V.R. Polishchuk, L.A. Fedorov, P.S. Okulevich, L.S. German, I.L. Knuzyants, Tetrahedron Letters 1970, 5953.
11. В.Р.Полищук, Л.С.Герман, И.Л.Кнуянц. Журнал ВХО им.Менделеева, 1971 г., в печати.
12. В.Р.Полищук, Л.С.Герман, И.Л.Кнуянц, Журнал ВХО им.Менделеева, 1971 г., в печати.
13. В.Р.Полищук, М.М.Гольдин, Л.Г.Феоктистов, Л.С.Герман, Изв.АН СССР, сер.хим. 1972, в печати.
14. Л.С.Герман, М.М.Гольдин, В.Р.Полищук, Л.Г.Феоктистов VI Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений ("ЭХОС-70"), тезисы. Казань, 1971 г., в печати.