

УДК 54-056; 547-316; 542.943-92

## ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА ОКИСЛЕНИЕМ 2,2,4,4-ТЕТРАКИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ТИЭТАНА НИТРИТОМ НАТРИЯ

В.Э. Бойко, М.Д. Молчанов, В.Л. Дон, С.М. Игумнов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28  
e-mail: boykii@mail.ru*

*АО НПО «ПуМ-Инвест», 119991, Москва, Ленинский проспект, 47*

**Аннотация:** Предложен удобный метод получения гексафторацетона из перфторпропилена через окисление 2,2,4,4-тетракис(трифторметил)тиэтана нитритом натрия.

**Ключевые слова:** гексафторацетон, 2,2,4,4-тетракис(трифторметил)тиэтан, нитрит натрия.

Гексафторацетон – один из важнейших продуктов фторорганической химии, он широко используется в органическом синтезе, поскольку трифторметильные группы, обладая существенным влиянием на соседние группы в молекуле, способны модифицировать в желаемом направлении физические свойства вещества [1]. Гексафторацетон является важным сырьем для получения фторированных мономеров, в частности акрилатов, используемых в фотолитографии [2], его используют в пептидном синтезе для защиты аминокислот с одновременной активацией альфа-карбоксильной группы в аминокислотах, содержащих две карбоксильные группы (аспарагиновая, яблочная) путем образования пятичленных лактонов [3]. Восстановлением гексафторацетона получают гексафторизопропанол – востребованный растворитель в современном производстве электроники и важнейшее сырье для производства различной фармацевтической продукции, в частности анестетика последнего поколения севофлорана [4].

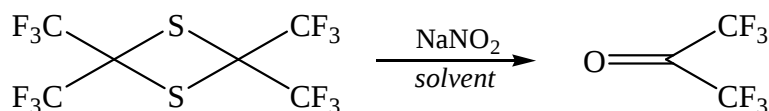
Гексафторацетон (ГФА) получают фторированием гексахлорацетона фтористым водородом в газовой фазе при высоких температурах [5], окислением гексафторпропена в газовой фазе кислородом на катализаторе [6], изомеризацией окиси перфторпропена под действием кислот Льюиса – пентафторида сурьмы [7], хлорфторида алюминия [8] и окислением 2,2,4,4-тетракис(трифторметил)тиэтана водным раствором йодата натрия с выходом 64-69% [9].

В поисках метода, пригодного для получения ГФА, не очень сложного аппаратурно, мы остановились на окислении 2,2,4,4-тетракис(трифторметил)тиэтана **1**. Соединение **1**

получали взаимодействием перфторпропена с элементарной серой в диметилформамиде с фтористым калием по методике [9] с выходом более 90%.

Описано получение ГФА окислением **1** водным раствором иодата натрия с выходом 64-69% [9], однако иодат натрия это дорогостоящий и труднодоступный реагент. Кроме того описан ряд других способов получения ГФА окислением **1**, которые, несмотря на хорошие выходы, требуют сложного аппаратного оформления – высоких температур [10], УФ облучения [11], работы с кислородом [12].

В качестве окислителя нами был выбран нитрит натрия, который, в отличие от иодата натрия, доступен и дешев, в ходе реакции азот (III) нитрит-иона восстанавливается до оксида азота (II). Окисление проводили в водном ацетонитриле, пробовали и другие растворители – бензонитрил, метанол, изопропанол, диметилформамид.



Максимальный выход в реакции окисления **1** нитритом натрия составил 58%, несмотря на то, что в некоторых случаях, судя по ЯМР, была достигнута полная конверсия продукта, и мы не наблюдали побочных продуктов. Исходя из полученных результатов нами был сделан вывод, что в качестве побочных продуктов образуются газообразные продукты, которые кипят ниже  $-77^\circ\text{C}$  и не конденсируются в ловушку со смесью сухого льда с ацетоном. Проведенные эксперименты показали, что увеличение количества нитрита с 2,1 до 5,0 моль на моль **1** не приводит к увеличению выхода. Попытки увеличить выход путем добавления в реакционную смесь второго окислителя – изопропилнитрита, трет-бутилгидропероксида или азотной кислоты также не привели к улучшениям выхода. Другие окислители, которые мы пытались применить, а именно гипохлорид натрия и оксид кальция, привели к образованию в качестве побочных продуктов некоторых тиопроизводных, и таким образом к снижению выхода ГФА. Результаты экспериментов сведены в Табл. 1.

**Таблица 1. Особенности протекания реакции  
2,2,4,4-тетраakis(трифторметил)тиэтана (1) с окислителями в зависимости  
от соотношения реагентов в различных растворителях.**

| Номер опыта | 1 : Окислитель<br>(Мольное соотношение)                       | Растворитель : вода<br>(Объемное соотношение)                              | Конверсия / Выход |
|-------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1           | 1 : NaNO <sub>2</sub> ( 1 : 2,1 )                             | CH <sub>3</sub> CN : H <sub>2</sub> O ( 2 : 1 )                            | 100 / 58          |
| 2           | 1 : NaNO <sub>2</sub> ( 1 : 2,1 )                             | CH <sub>3</sub> CN                                                         | 100 / 58          |
| 3           | 1 : NaNO <sub>2</sub> : HNO <sub>3</sub><br>( 1 : 2,1 : 0,5 ) | CH <sub>3</sub> CN : H <sub>2</sub> O ( 2 : 1 )                            | 32 / 16           |
| 4           | 1 : NaNO <sub>2</sub> ( 1 : 3 )                               | CH <sub>3</sub> CN                                                         | 100 / 58          |
| 5           | 1 : NaNO <sub>2</sub> ( 1 : 5 )                               | CH <sub>3</sub> CN                                                         | 100 / 58          |
| 6           | 1 : CaO ( 1 : 2,1 )                                           | <i>i</i> -PrOH                                                             | 51 / 16           |
| 7           | 1 : NaNO <sub>2</sub> : <i>t</i> -BuOOH<br>( 1 : 2,1 : 0,5 )  | CH <sub>3</sub> CN : H <sub>2</sub> O ( 2 : 1 )                            | 27 / 14           |
| 8           | 1 : NaNO <sub>2</sub> ( 1 : 2,1 )                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN : H <sub>2</sub> O ( 2 : 1 )              | 95 / 58           |
| 9           | 1 : NaNO <sub>2</sub> ( 1 : 2,1 )                             | CH <sub>3</sub> OH : H <sub>2</sub> O ( 10 : 1 )                           | 100 / 58          |
| 10          | 1 : NaNO <sub>2</sub> ( 1 : 2,1 )                             | CH <sub>3</sub> OH : H <sub>2</sub> O ( 5,5 : 1 )                          | 100 / 58          |
| 11          | 1 : NaNO <sub>2</sub> ( 1 : 2,1 )                             | CH <sub>3</sub> OH : H <sub>2</sub> O ( 4 : 1 )                            | 100 / 58          |
| 12          | 1 : NaNO <sub>2</sub> : <i>i</i> -PrONO<br>( 1 : 2,1 : 2,1 )  | CH <sub>3</sub> CN : H <sub>2</sub> O ( 2 : 1 )                            | 100 / 58          |
| 13          | 1 : NaNO <sub>2</sub> : <i>i</i> -PrONO<br>( 1 : 2,1 : 2,1 )  | <i>i</i> -PrOH : H <sub>2</sub> O ( 2 : 1 )                                | 80 / 40           |
| 14          | 1 : NaNO <sub>2</sub> : <i>i</i> -PrONO<br>( 1 : 3 : 2,1 )*   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O ( 1 : 1 ) | 100 / 50          |
| 15          | 1 : NaClO ( 1 : 2,1 )                                         | ДМФА                                                                       | 12.5 / 0          |

\* Добавили каталитическое количество триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ)

Несмотря на не самый большой выход (58%), предложенный нами способ получения ГФА хорош тем, что оперирует с доступными реагентами и прост в осуществлении.

### Экспериментальная часть

#### **Типовой эксперимент на примере опыта 1 (Табл. 1)**

В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным с углекислотным холодильником, к 100 мл ацетонитрила добавляют 21 г (0,3 моль) нитрита натрия и 45 мл воды. Затем реакционную массу нагревают до 70-75°C и при этой температуре добавляют по каплям 50 г (0,137 моль) 2,2,4,4-тетраakis(трифторметил)тиэтана. Реакционную массу кипятят в течение двух часов. По спектру <sup>19</sup>F в реакционной массе содержатся только гидраты ГФА. Из реакционной массы

в вакууме выгоняют все жидкое содержащее досуха, затем дистилят перегоняют, выделяя ацетонитрил и гидрат ГФА, который перегоняют из серной кислоты – в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном, 25 г ГФА. Выход 58%.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строений молекул ИНЭОС РАН.

### Список литературы

1. Amara J.P., Swager T.M., *Macromolecules* **2006**, 39, 5753-9.
2. Swinson J. *PharmaChem* **2012**, 11(5/6), 16-20.
3. Albericio F.; Burger K.; Cupido T.; Ruiz J.; Spengler J., *ARKIVOC*, Commemorative Issue in Honor of Prof. Eusebio Juaristi on the occasion of his 55th anniversary, **2005**, 6, 191-199.
4. Ramig K., *Synthesis*, **2002**, 17, 2627-2631.
5. CN 104710296 (**2015**).
6. Kurosaki Akito, Okazaki Susumu *Chemistry Letters*, **1988**, 1, 17-20.
7. US 3213134 (**1965**).
8. Petrov V. A. et al, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1996**, 77(2), 139-142.
9. Van Der Puy, Michael and Anello, Louis G., *Organic Syntheses*, **1985**, 63, 154-9.
10. Middleton W. J., Sharkey W. H. J., *Org. Chem.*, **1965**, 30(5), 1384-1390.
11. CN 102976908 (**2013**).
12. US 4337361 (**1982**).