

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



На правах рукописи

СЕМЕНОВА Анна Михайловна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ**

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в лаборатории органических материалов ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Пастова Уральского отделения Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат химических наук, доцент,
Пестов Александр Викторович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Василевский Сергей Францевич**,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химической кинетики и горения им В.В.
Воеводского» Сибирского отделения Российской академии
наук, г. Новосибирск, главный научный сотрудник
лаборатории магнитных явлений;

Горностаев Леонид Михайлович,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Красноярский
государственный педагогический университет им. В.П.
Астафьева», профессор кафедры биологии, химии и
экологии;

Масливец Андрей Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Пермский
государственный национальный исследовательский
университет», заведующий кафедрой органической химии

Защита состоится «26» июня 2023 г. в 16:30 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.06.09 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»:
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=4751>.

Автореферат разослан «__» мая 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 карбонатов. 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 фторсодержащего спирта в

реакции переэтерификации с алкоксидом 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. 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 более 30 кг.

Разработан препаративный метод функционализации полиэтиленполиаминов и поли(4-винилфенола) с использованием диалкилкарбонатов, в том числе фторсодержащих. Показано, что степень карбалкоксилирования достигает 87% в случае полиэтиленполиамина и 89% – поли(4-винил)фенола. 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.

Объекты исследования. Фторсодержащие диалкилкарбонаты.

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 спектроскопия, спектроскопия ЯМР ¹H, ¹⁹F, ¹³C, 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» ИОС УрО РАН.

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 и 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, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих 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 120 страниц состоит из трех основных глав: литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы, условных сокращений и приложения. Работа содержит 189 ссылок на литературные источники, 36 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, дискуссии и поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования. В **аналитическом обзоре литературы (глава 1)** проведен анализ имеющихся сведений по синтезу, химическим свойствам и практическому применению диалкилкарбонатов, в том числе фторсодержащих. В **главе 2** приводятся основные результаты работы, где обсуждаются способы синтеза полифторированных и нефторированных диалкилкарбонатов, особенности реакционной способности синтезированных диалкилкарбонатов в реакциях с аминами и спиртами различной природы, а также данные, демонстрирующие реакционную способность синтезированных карбаматов в реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20. В **экспериментальной части (глава 3)** представлены методы синтеза, описание полученных соединений, использованное оборудование, реактивы и материалы, приемы и методики проведения синтеза.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В главе рассмотрены традиционные и современные методы получения фторсодержащих и нефторированных диалкилкарбонатов. Проанализированы достоинства и недостатки известных методов синтеза диалкилкарбонатов. Дан анализ реакционной способности отдельных представителей класса диалкилкарбонатов при взаимодействии с различными нуклеофилами и электрофилами, сделан вывод о недостаточно изученном синтетическом потенциале полифторированных диалкилкарбонатов. Оценены возможности использования фторированных и нефторированных диалкилкарбонатов. Данные литературного анализа свидетельствуют о том, что до сих пор отсутствуют экологически безопасные препаративные методы синтеза полифторированных диалкилкарбонатов. На основании выполненной обзорно-аналитической работы сделаны выводы о необходимости создания новых бесфосгенных методов синтеза полифторированных диалкилкарбонатов и исследования их синтетического потенциала. Наиболее перспективными являются методы синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов, основанные на реакции переестерификации (известны единичные примеры).

Глава 2. Результаты и обсуждения

2.1. Синтез фторсодержащих диалкилкарбонатов

2.1.1. Получение фторсодержащих диалкилкарбонатов реакцией переестерификации

Впервые подробно исследована реакция переестерификации диметилкарбоната (ДМК), диэтилкарбоната (ДЭК) и дибутилкарбоната (ДБК) фторсодержащими 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. Реакцию проводили в присутствии каталитических количеств кислот и оснований. Как следует из экспериментальных данных (таблица 2.1), в присутствии катализатора происходит эффективная переестерификация с образованием смеси алкил(полифторалкил)- и бис(полифторалкил)карбоната (схема 2.1).

При переэтерификации спиртом, конверсия диалкилкарбоната (ДАК) **2.2** зависит от силы основания, поскольку от этого зависит степень депротонирования полифторалканола-1 **2.1**, который под действием основания превращается в алкоксид.

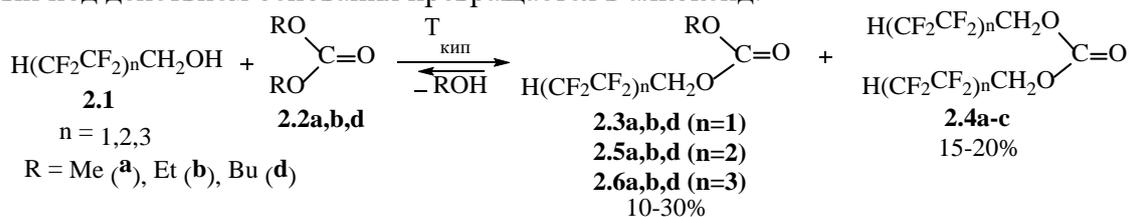
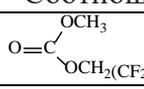
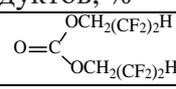


Схема 2.1

Среди карбонатов щелочных металлов наиболее эффективное действие продемонстрировал карбонат цезия, обеспечивающий селективность 77% в реакции образования метил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.3a** (таблица 2.1). 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. Результаты переэтерификации ДМК 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 в присутствии оснований^a

Основание	Суммарный выход, %	Соотношение продуктов, %	
			
		2.3a	2.4a
Li ₂ CO ₃	1	67	33
Na ₂ CO ₃	18	62	38
K ₂ CO ₃	27	55	45
Cs ₂ CO ₃	45	77	23
LiOR	31	81	19
NaOR	24	68	32
KOR	37	66	34
CsOR	39	45	55
Me ₄ N ⁺ OH ⁻	46	81	19
1,8-дiazобикакло[5.4.0]ундец-7-ен	45	77	23

^aМольное 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. Конверсию диметилкарбоната и соотношение продуктов оценивали по данным спектроскопии ЯМР ¹H.

Наиболее эффективным основанием оказался гидроксид тетраметиламмония, обеспечивающий селективность 81% продукта **2.3a** при 46%-ном суммарном выходе реакции. Равную эффективность показал и 1,8-дiazобикакло[5.4.0]ундец-7-ен с меньшей селективностью. Следует отметить, что мажорным продуктом переэтерификации различных ДАК 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 является несимметричный **2.3a**. Полученные продукты разделяли методом ректификационной перегонки.

Переэтерификация различных ДАК октафторпентанолом-1 протекает с достаточно высокой конверсией в присутствии как основных, так и кислотных катализаторов. В случае ДМК гидроксиды и алкоксиды обеспечивают высокую конверсию спирта в симметричный карбонат, при этом соединения натрия показывают повышенную активность по сравнению с соединениями калия. Напротив, Na₂CO₃ проявил самую низкую активность среди всех использованных соединений. Наиболее эффективными катализаторами, обеспечивающие наибольшую конверсию спирта в целевой симметричный фторированный ДАК, оказались

карбонат калия, гидроксид и алкоксид натрия, а также гидроксид тетраметиламмония (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Результаты переэтерификации ДАК 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 в присутствии различных катализаторов^a

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

^aКоличество 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 ¹H.

Тетраэтоксититан оказался неэффективным катализатором переэтерификации диметилкарбоната. Однако для переэтерификации ДЭК наиболее эффективным катализатором является именно тетраэтоксититан, для ДБК – тетраизопропоксититан. Так, суммарный выход реакции переэтерификации ДЭК 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 %. Синтезированные фторсодержащие ДАК разделяли методом ректификационной перегонки.

Для получения симметричного продукта переэтерификации теоретически необходимо использовать соотношение спирт : карбонат = 1 : 0.5 мол. Однако, поскольку выделяющийся в процессе реакции спирт (метанол, этанол, бутанол) образует азеотропную смесь с его карбонатом, выводя его из зоны реакции, необходим небольшой избыток ДАК, учитывающий 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 2.3).

Таблица 2.3. Результаты переэтерификации ДАК **2.2** фторсодержащими спиртами **2.1** в присутствии алкоксида натрия при мольном соотношении спирт : диалкилкарбонат = 1 : 0.85^a

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{C}-\text{OR} \\ \mathbf{1, R=} \end{array}$	Суммарный выход, %	Соотношение продуктов, %	
		$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H} \end{array}$
Для $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$		Карбонат 2.3a,b,d	Карбонат 2.4a
Me (a)	24	68	32
Et (b)	17	90	10
Bu (c)	6	100	0
Для $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$		Карбонат 2.5a,b,d	Карбонат 2.4b
Me (a)	78	33	67
Et (b)	68	74	26
Bu (c)	68	67	33
Для $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$		Карбонат 2.6a,b,d	Карбонат 2.4c
Me (a)	63	76	24
Et (b)	65	67	33
Bu (c)	76	74	26

^aСоотношение продуктов оценивали по данным спектроскопии ЯМР ¹H.

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 выявлено, что равновесие реакции переэтерификации устанавливается 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 смешанный карбонат в количестве 1-5 массовых %. Лишь параллельная отгонка метанола способствует смещению равновесия реакции в сторону продуктов (рисунок 2.1).

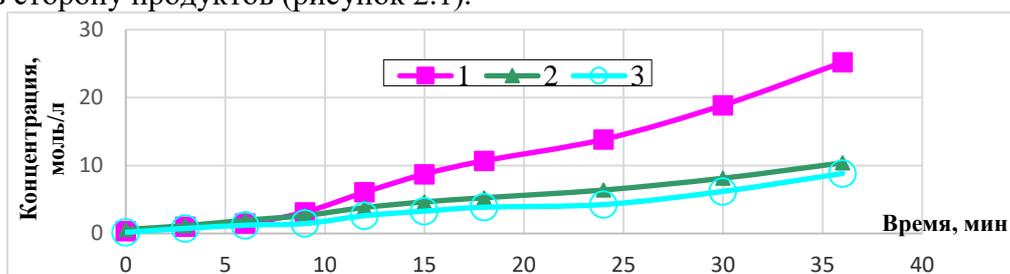


Рис. 2.1. Влияние постепенной отгонки метанола на концентрацию смешанного карбоната (1 – метил-2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат; 2 – метил-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилкарбонат; 3 – метил-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилкарбонат)

Для сравнения полифторированных ДАК с нефторированными аналогами проведена реакция переэтерификации ДМК алифатическими спиртами (схема 2.2, таблица 2.4).

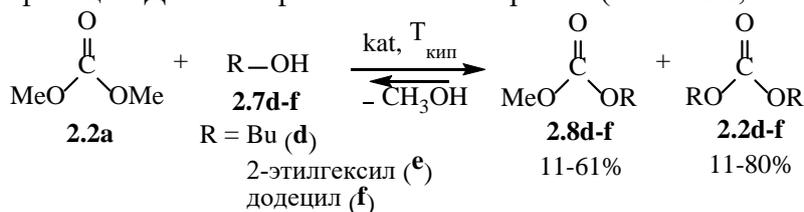


Схема 2.2

Таблица 2.4. Выходы (%) продуктов **2.8d-f** и **2.2d-f**, полученных переэтерификацией диметилкарбоната различными спиртами R-OH^a

№	Катализатор	Мольное соотношение ROH/ДМК	C ₄ H ₉ OH		CH ₃ (CH ₂) ₃ CH(Et)CH ₂ OH		C ₁₂ H ₂₅ OH	
			2.8d	2.2d	2.8e	2.2e	2.8f	2.2f
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
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	Ti(OEt) ₄	1:1	20	11	15	8	20	11
10		2:1	10	20	11	16	11	20

^aСоотношение продуктов оценивали по данным спектроскопии ЯМР ¹H.

В присутствии основных катализаторов эффективно протекает реакция переэтерификации ДМК различными алифатическими спиртами, с образованием алкилметилкарбоната и ДАК. Продукты разделяли методом ректификационной перегонки.

Алкоксиды щелочных металлов способствуют протеканию реакции переэтерификации, при этом, наиболее эффективными катализаторами для реакции переэтерификации ДМК алифатическими спиртами являются алкоксиды натрия (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 (80%) (таблица 2.4).

Таким образом, прямая переэтерификация ДАК соответствующими фторсодержащими спиртами обеспечивает возможность препаративного получения фторсодержащих ДАК. Сравнение конверсии спирта в реакции переэтерификации, при одинаковом мольном соотношении реагентов, ДМК с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанолом-1 (1 моль смешанного карбоната на 2 моль симметричного карбоната (таблица 3)) и бутанолом (1 моль смешанного карбоната на 1 моль симметричного карбоната (таблица 4)), в присутствии алкоксида натрия, показывает более высокую эффективность фторсодержащих ДАК по сравнению с алифатическими ДАК. При этом, разделить нефторированные карбонаты удастся 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-октафторпентанолом-1 способствуют K₂CO₃, 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 полифторированных ДАК, с учетом успешного использования алкоксида титана в реакциях нуклеофильного присоединения, 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 2.3). Ранее для этой цели эффективно показал себя пропиленкарбонат, но при взаимодействии с алкоксидами **2.9b-d** реакции не наблюдалось.

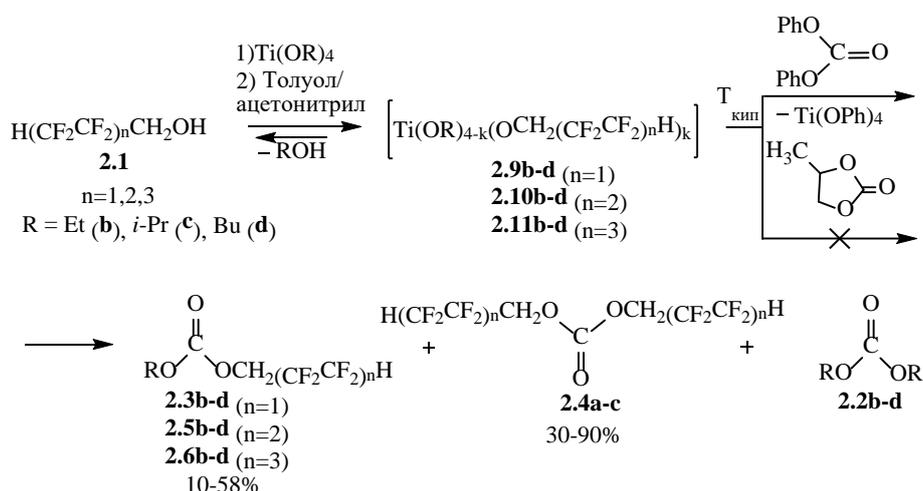


Схема 2.3

Поскольку в результате первой реакции переэтерификации образующиеся смешанные алкоксиды **2.9b-d** нестабильны при хранении, их переэтерифицировали ДФК без выделения. Как следует из полученных данных, фенол в составе ДФК 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% получаются смесь из трех продуктов: несимметричного карбоната **2.3b-d**, бис(полифторалкил)карбоната **2.4a** и диалкилкарбоната **2.2b-d** (таблица 2.5).

Таблица 2.5. Результаты последовательной переэтерификации алкоксидов титана(IV) 2,2,3,3-тетрафторпропанолом-1 и дифенилкарбонатом^a

№	Мольное соотношение HCF ₂ CF ₂ CH ₂ OH : Ti(OR) ₄	Суммарный выход, %	Соотношение продуктов, %		
			$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}_F$	$\text{R}_F\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}_F$	$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$
Использование Ti(OEt) ₄			2.3b	2.4a	2.2b
1	2 : 1	80	67	12	21
2	4 : 1	80	61	25	14
3	10 : 1	84	40	56	4
Использование Ti(Oi-Pr) ₄			2.3c	2.4a	2.2c
4	2 : 1	80	43	39	18
5	4 : 1	83	42	42	16
6	10 : 1	88	22	58	20
Использование Ti(OBu) ₄			2.3d	2.4a	2.2d
7	2 : 1	80	40	2	58
8	4 : 1	81	46	0	54
9	10 : 1	82	49	0	51

^aСоотношение продуктов оценивали по данным ЯМР ¹H спектроскопии.

Варьирование мольного соотношения 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 : алкоксид титана позволяет целенаправленно изменять селективность образования несимметричного или бис(полифторалкил)карбоната. Продукты идентифицировали с помощью спектроскопии ЯМР ¹H по сигналам метиленовых групп: к примеру, в диэтилкарбонате наблюдается характерный сигнал 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.

Последовательная переэтерификация алкоксидов титана(IV) различными теломерными спиртами протекает в соответствии со схемой 2.3. Соотношение между карбонатами зависит только от состава смешанного алкоксида **2.9-2.11**. С увеличением степени переэтерификации (для всех исследованных алкоксидов) количество фторсодержащих карбонатов в смеси продуктов растет (таблица 2.6).

Таблица 2.6. Результаты последовательной переэтерификации алкоксидов титана(IV) полифторалканолом-1 и дифенилкарбонатом^a

№	Мольное соотношение H(CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ OH : Ti(OR) ₄ : (PhO) ₂ C=O	Ti(OR) ₄ , R	Суммарный выход, %	Соотношение продуктов, %		
				$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}'-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}'-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}' \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}'-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OR} \end{matrix}$
Для HCF ₂ CF ₂ CH ₂ OH				2.3	2.4a	2.2
1	10:1:1.7	Et (b)	84	40	56	4
2	10:1:1.7	<i>i</i> -Pr (c)	88	22	58	20
3	10:1:1.7	Bu (d)	82	49	0	51
Для H(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ OH				2.5	2.4b	2.2
4	6.15:1:1.7	Et (b)	90	28	72	0
5	6.15:1:1.7	<i>i</i> -Pr (c)	93	24	73	3
6	6.15:1:1.7	Bu (d)	86	40	44	16
Для H(CF ₂ CF ₂) ₃ CH ₂ OH				2.6	2.4c	2.2
7	4:1:1.7	Et (b)	91	19	81	0
8	4:1:1.7	<i>i</i> -Pr (c)	95	12	83	5
9	4:1:1.7	Bu (d)	87	47	45	8

^aСоотношение продуктов оценивали по данным газожидкостной хроматографии.

Мольное соотношение полифторалканол-1 : титанат : дифенилкарбонат, 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**. Выход целевого продукта 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, и для наиболее эффективного протекания реакции необходимо удалять нефторированные спирты из реакционной массы в полном объеме. При анализировании справочные данные азеотропных смесей с этиловым и изопропиловым спиртом, 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 2.3). В результате введения дополнительного растворителя в реакционную массу, степень конверсии 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 в бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбонат удалось существенно повысить. Оптимальное количество соразтворителя установлено экспериментальным путем. В случае введения толуола конверсия в симметричный **2.4a** составила 70-80%, ацетонитрила – 90-95%.

С учетом экспериментальных данных, нами был масштабирован синтез до килограммовых количеств и наработан **2.4a** в количестве > 30 кг, для потребностей российского рынка. Получен акт внедрения.

Таким образом, последовательные реакции переэтерификации алкоксидов титана(IV) на основе полифторалканолола-1 приводят к получению смеси несимметричного и бис(полифторалкил)карбоната. 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 фторсодержащего карбоната на основе теломерного спирта n=1 разработан отдельный метод, учитывающий состав азеотропного раствора и позволяющий

селективно получать бис(2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат) **2.4a** с выходом до 90%.

В данной работе разработаны и оптимизированы экологически безопасные препаративные методы синтеза фторсодержащих диалкилкарбонатов, позволяющие получать целевые соединения в килограммовых количествах.

2.2. Реакционная способность диалкилкарбонатов

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

2.2.1. Взаимодействие с первичными и вторичными аминами

Проведено амидирование фторсодержащих ДАК – как несимметричных, так и симметричных, в том числе синтезированных нами впервые (схема 2.4, таблица 2.7).

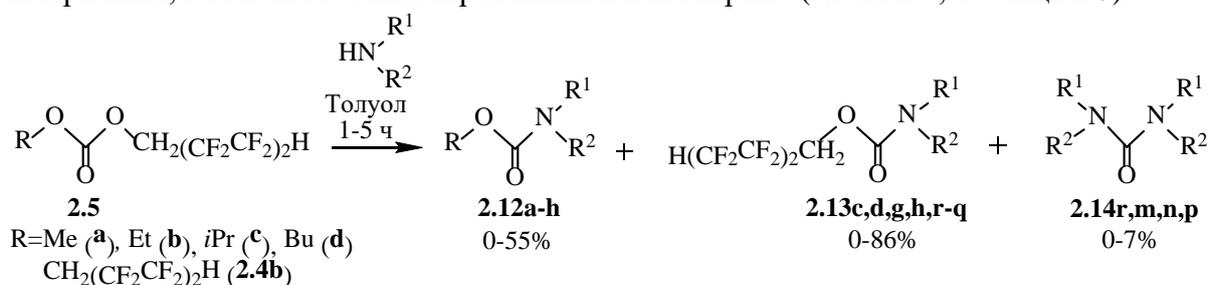
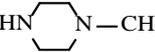
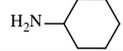
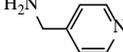
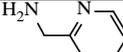
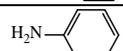


Схема 2.4

Таблица 2.7. Результаты взаимодействия фторсодержащих диалкилкарбонатов с аминами, кипячение в толуоле^a

№	R	Амин	Время реакции, ч	Карбамат	Соотношение продуктов, %		
					2.12	2.13	2.14
1	Me (a)	H ₂ N-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	1	a	87	0	0
2		H ₂ N-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	1	b	89	0	0
3	Et (b)	H ₂ N-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	1	c	65	3.2	0
4		H ₂ N-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	1	d	65	3.4	0
5	iPr (c)	H ₂ N-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	1	e	37	0	0
6		H ₂ N-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	1	f	37	0	0
7	Bu (d)	H ₂ N-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	1	g	19	0	0
8			5		50	4.7	0
9		H ₂ N-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	1	h	24	0	0
10			4		56	6.3	0
11	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H (2.4b)	H ₂ N-CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	1	r	0	93	3.6
12		H ₂ N-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	1	g	0	90	0
13		H ₂ N-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	1	k	0	93	0
14			1	l	0	100	0
15			2	m	0	92	3.4
16			1	n	0	78	4.0
17			1	o	0	96	0
18			2 ^b	p	0	57	0.9
19		HN-(C ₄ H ₉) ₂	1	q	0	100	0

^aРезультаты оценивали по данным газожидкостной хроматографии.

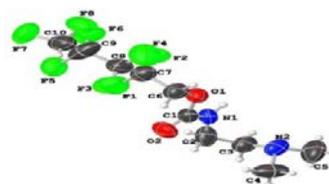
^bРеакцию проводили в присутствии Et₃N.

Полифторированный ДАК с двумя фторсодержащими заместителями при карбонатной группе **2.4b**, продемонстрировал высокую реакционную способность, реагируя практически

количественно, в основном, со всеми используемыми аминами (таблица 2.7). ДАК с одним фторсодержащим заместителем при карбонатной группе **2.5a-d** проявили меньшую реакционную способность, выход продукта составил до 55%. Интересно отметить, что в случае взаимодействия с аминами смешанного полифторированного ДАК, мажорным продуктом реакции является нефторированный карбамат **2.12**, что указывает на то, что полифторалкокси-группа является хорошей уходящей группой, по сравнению с алкильной группой.

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 2.2).

Рис. 2.2. 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 ДАК (схема 2.5).

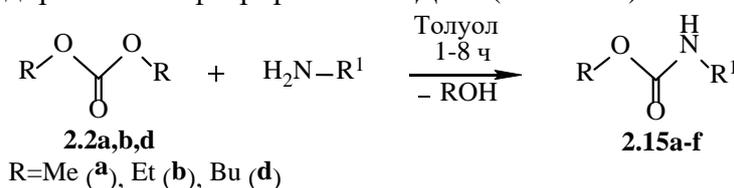


Схема 2.5

ДАК **2.2**, не содержащие в составе фтор, проявляют низкую реакционную способность во взаимодействии с первичными и вторичными аминами (таблица 2.8).

Таблица 2.8. Результаты взаимодействия диалкилкарбонатов с алифатическими аминами, кипячение в толуоле^a

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

^aКонверсию ДАК оценивали по данным газожидкостной хроматографии.

^bКипячение без толуола при 100 °С.

^вКипячение без толуола при 203 °С.

^гРеакцию проводили в присутствии CH₃ONa.

^дРеакцию проводили в присутствии Et₃N.

Без катализатора в среде толуола и времени реакции 1 ч максимальная степень конверсии ДМК в монометилкарбамат составила 33%. При аналогичных условиях, степень превращения ДЭК 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 этилкарбамата. 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 ДЭК в этилкарбамат до 39%. Проведение реакции амидирования ДБК при температуре кипения ДБК и времени реакции 8 ч привело к 18% конверсии ДБК и 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.

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

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).

Молекула ПЭПА имеет 2 типа атомов азота, способных к карбалкоксилированию – первичный и вторичный. С целью определения наиболее реакционноспособного центра, нами были проведены две модельные реакции. Первая модельная реакция – взаимодействие ДМК с диэтилентриамином (ДЭТА), мольное соотношение реагентов и время реакции идентичны взаимодействию ДАК с ПЭПА. Доказательством протекания реакции по первичным атомам азота служит идентификация продуктов, полученных в результате реакции (спектроскопия ЯМР ^1H и данные РСА). Кроме того, в пользу протекания реакции по первичным атомам азота свидетельствуют литературные данные. 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 с ДЭТА (Схема 2.6).

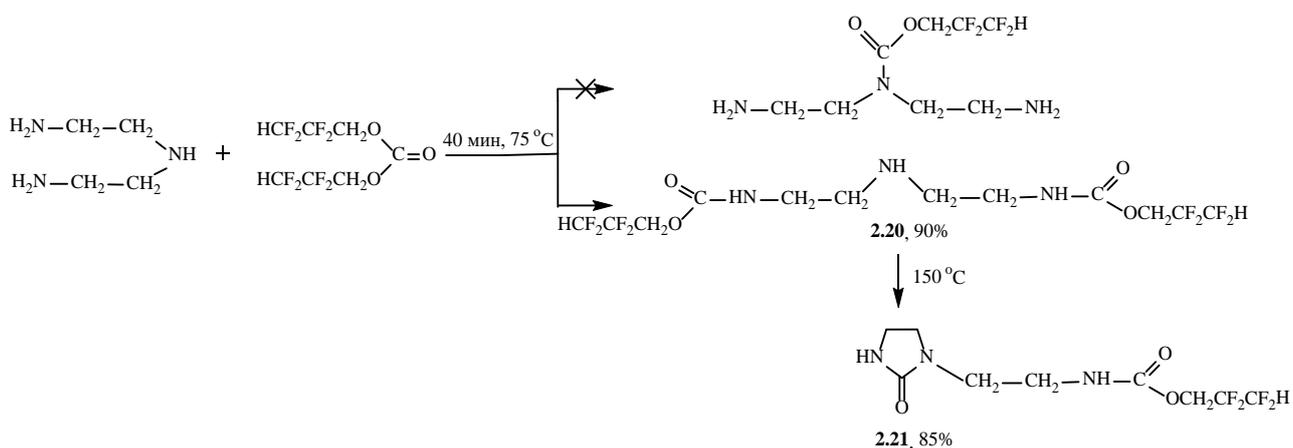


Схема 2.6

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 **2.4a** 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.

Полифторированные ДАК в реакции с ПЭПА, в основном, продемонстрировали высокую реакционную способность. В случае использования этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.3b** степень карбалкоксилирования достигла 87% (соединение **2.17b'**, схема 2.7).

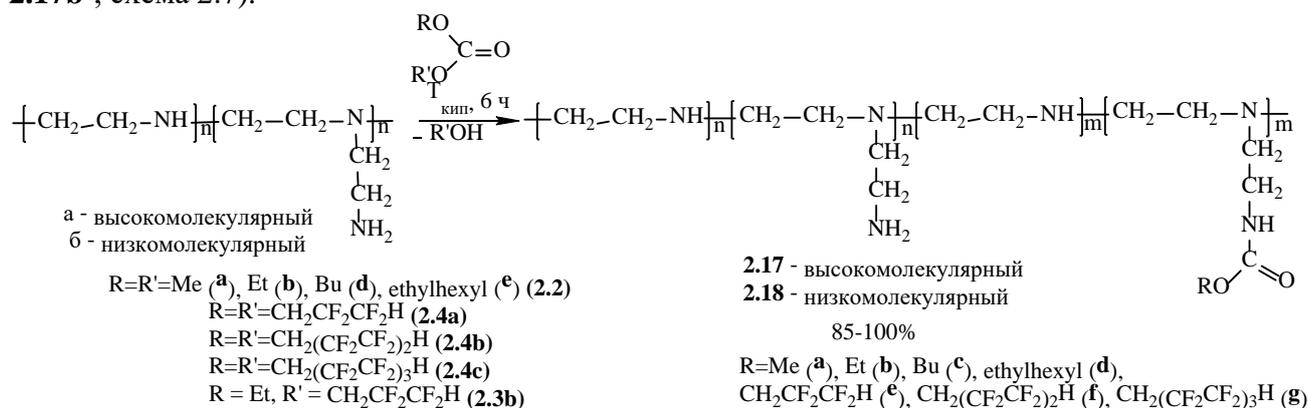


Схема 2.7

При этом, во всех случаях, вязкость полученного полимера практически не изменилась, продукты – вязкие смолы, как и исходные ПЭПА. При использовании несимметричного фторсодержащего карбоната – этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.3b** произошло карбэтоксигирование. 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. Состав полученных полимеров охарактеризован данными элементного анализа, а строение подтверждено с использованием ИК-Фурье и спектроскопии ЯМР ¹H. Реакции карбалкоксилирования ПЭПА ДАК-тами были проведены в нескольких параллелях. Степень карбалкоксилирования, которую рассчитывали по данным элементного анализа, не превышает 37% (таблица 2.9). ДАК, не имеющие атомов фтора в своем составе, проявляют низкую реакционную способность в реакции карбалкоксилирования ПЭПА.

Таблица 2.9. Результаты карбалкоксилирования высокомолекулярного полиэтиленполиамин диалкилкарбонатами^a

№	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{R}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$		Продукт	Степень карбалкоксилирования, %
	R	R'		
1	Me	Me	2.17a	37
2	Et	Et	2.17b	18
3	Bu	Bu	2.17c	25
4	CH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃	2.17d	18
5	Et	CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	2.17b	87
6	CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	2.17e	85
7	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	2.17f	76
8	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₃ H	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₃ H	2.17g	29

^aСтепень карбалкоксилирования рассчитывали по данным элементного анализа.

Таким образом, в ходе данной работы установлено, что фторсодержащие и алифатические ДАК эффективно участвуют без катализатора в реакции карбалкоксилирования ПЭПА различной молекулярной массы. Реакция проходит по первичным атомам азота. Выявлено, что степень функционализации ПЭПА уменьшается с ростом длины углеводородного радикала в карбонате. Показана высокая реакционная способность фторсодержащих ДАК по сравнению с алифатическими. Максимальная степень

амидирования достигнута при использовании этил(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.3b** (при этом происходит карбэтоксילирование).

2.2.3. Взаимодействие с аминспиртами

Проведена реакция фторсодержащих симметричных ДАК с *N,N'*-диметиламинспиртами (схема 2.8). Из представленных в таблице 2.10 данных следует, что фторсодержащие ДАК проявляют умеренную реакционную способность при взаимодействии с *N,N'*-диметиламинспиртами. Увеличение времени проведения реакции способствует накоплению алифатических аминокарбонатов. Так, при проведении реакции в среде ацетонитрила в течении 13,5 ч конверсия алифатического аминокарбоната составила 73.6 %.

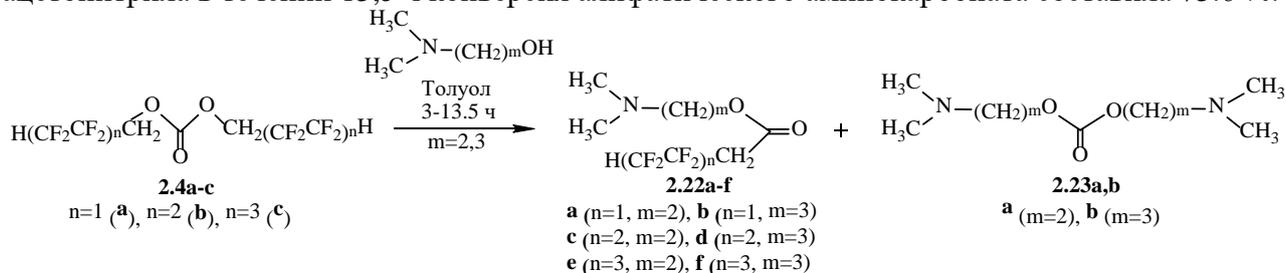


Схема 2.8

В целом, реакционная способность симметричных фторсодержащих ДАК при взаимодействии с аминпропанолом выше, чем - с аминэтанолом. Использование основного катализатора позволяет увеличить конверсию симметричного фторсодержащего ДАК во фторсодержащий *N,N'*-диметиламинокарбонат.

Увеличение времени реакции не повышает конверсию целевого фторсодержащего аминокарбоната, а лишь способствует накоплению алифатического аминокарбоната. Интересно отметить, что в реакциях с *N,N'*-диметиламиноэтанолом наибольшую реакционную способность продемонстрировал карбонат с наименьшим содержанием атомов фтора **2.4a**, в то время как в реакциях с *N,N'*-диметиламинопропанолом наибольшую реакционную способность показал бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)карбонат **2.4b**.

Таблица 2.10. Результаты взаимодействия симметричных фторсодержащих диалкилкарбонатов с аминспиртами, кипячение в толуоле^a

№	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_m\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ m	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 ₃ N, 3 ч	a	28	27
2	3	3 ч	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	c	3	0.3
4		Et ₃ N, 3 ч		16	11
5	3	3 ч	d	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 ₃ N, 3 ч	e	22	0.2
9	3	3 ч	f	33	0.3
10		Et ₃ N, 3 ч		46	26

^aСоотношение продуктов оценивали по данным газожидкостной хроматографии.

2.2.4. Взаимодействие с фенолом и *para*-амилфенолом

Проведено взаимодействие ДМК и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.4a** с фенолом, при кипячении в присутствии имидазола в течение 6 ч. В этих условиях

взаимодействие ДМК и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.4a** с фенолом не осуществляется, вероятно, вследствие недостаточной нуклеофильности фенола.

Проведено взаимодействие ДМК и бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната **2.4a** 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 2.9).

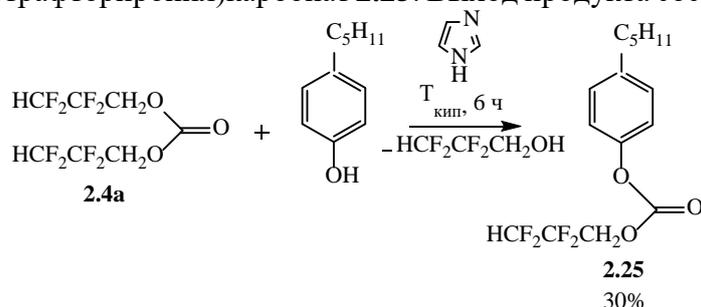


Схема 2.9

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

2.2.5. Взаимодействие с высокомолекулярным спиртом

С учетом того, что реакция нуклеофильного присоединения – отщепления является эффективным методом полимераналогичных превращений и с целью изучения синтетического потенциала фторсодержащих и алифатических диалкилкарбонатов, проведено взаимодействие поли(4-винил)фенола (ПВФ) с различными диалкилкарбонатами (схема 2.10, таблица 2.11). В качестве катализатора реакции карбалкокислирования использован имидазол.

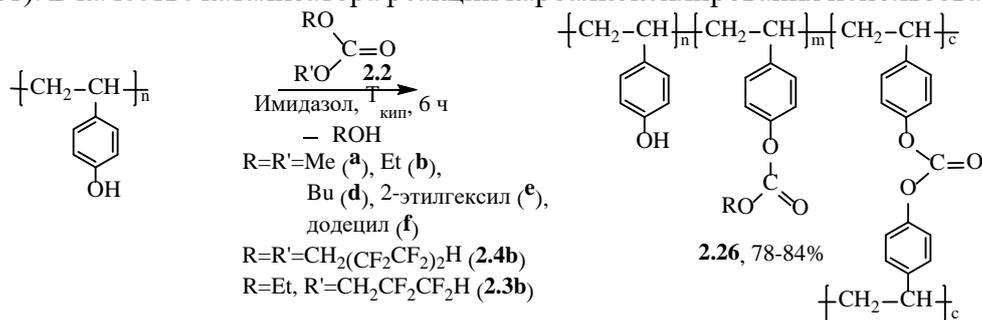


Схема 2.10

Таблица 2.11. Результаты карбалкокислирования поли-(4-винил)фенола фторсодержащими и алифатическими диалкилкарбонатами^a

№	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{R}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$		Продукт	Степень карбалкокислирования m , %	Степень сшивки c , %
	R	R'			
1	Me	Me	2.26a	22	1
2	Et	Et	2.26b	45	1
3	Bu	Bu	2.26d	71	5
4	2-этилгексил	2-этилгексил	2.26e	78	11
5	додецил	додецил	2.26f	79	12
6	Et	CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	2.26b	89 ^b	11
7	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	2.26g	0	1

^aСтепень карбалкокислирования и степень сшивки рассчитывали по данным элементного анализа.

^bСтепень карбэтокислирования.

Имидазол был выбран путем сравнения каталитической активности различных оснований. Степень замещения гидроксильной группы на карбонатную рассчитывали по

данным элементного анализа. 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 фторсодержащий карбонат – 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 карбалкоксилирования, 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 2.11).

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

Принимая во внимание шитое состояние синтезированных продуктов, их состав охарактеризован данными элементного анализа, а строение подтверждено данными ИК-Фурье спектроскопии. Для подтверждения состава нового карбалкоксилированного полимера был использован термогравиметрический анализ. Исследования термогравиметрическим методом с синхронным анализом по ИК-спектрам продуктов деструкции модифицированного ПВФ со степенью функционализации 0.89 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 ДЭК (схема 2.11). 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.

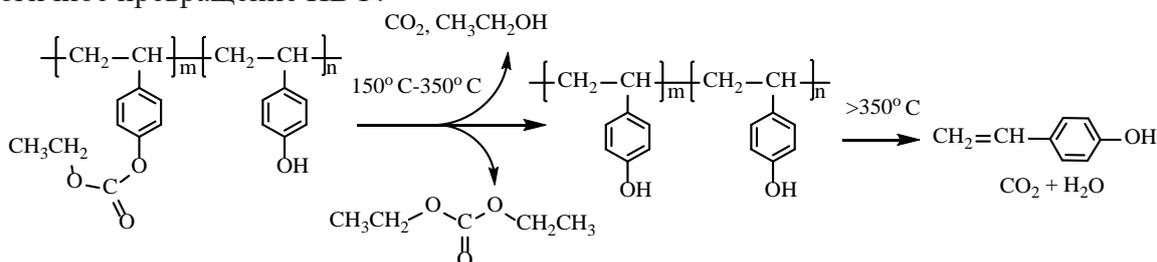


Схема 2.11

Таким образом, в ходе данной работы, с целью поиска новых модифицирующих агентов, исследована реакция ацилирования ПВФ различными фторсодержащими и алифатическими ДАК. 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 ПВФ.

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 данных метода дериватографии. Взаимодействие смолы с карбаматом проводили при массовом соотношении 1:1 и методом дифференциального термического анализа (ДТА) регистрировали тепловые эффекты реакции отверждения при нагревании смеси. Установлено, что отверждение смолы ЭД-20 карбаматами осуществляется в интервале температур 66–183 °С (таблица 2.12). Термогравиметрические исследования проводили с использованием TGA/DSC 1 термоанализатора Mettler Toledo на воздухе при скорости нагрева 5 °С/мин.

Таблица 2.12. 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
2.13k		146.35	66	90	115
2.13o		218.04	137	154	172
2.13g		4.49	176	178	183

Установлено, что отверждение смолы ЭД-20 карбаматами на основе ПЭПА осуществляется в интервале температур 54–349 °С. 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 % (таблица 2.13).

Таблица 2.13. Данные термогравиметрического анализа взаимодействия карбаматов на основе полиэтиленполиаминов с эпоксидной смолой ЭД-20

Соединение	ПЭПА ^a			Степень карб-алкоксилирования, %	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
2.17a	ВМ	Me	Me	37	146.79	119	196	237
2.18a	НМ			24	189.79	163	198	237
2.17b	ВМ	Et	Et	18	220.29	196	249	281
2.18b	НМ			12	185.47	54	89	120
2.17c	ВМ	Bu	Bu	25	147.41	188	226	264
2.18c	НМ			9	225.02	311	331	349
2.17d	ВМ	2-ethylhexyl	2-ethylhexyl	18	278.89	169	196	221
2.17f	ВМ	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	76	-	323	-	-
2.17b	ВМ	Et	CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	87	212.60	115	152	234
2.18b	НМ			81	146.79	119	196	237
2.17g	ВМ	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₃ H	CH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₃ H	29	146.01	190	267	303

^aВМ – высокомолекулярный, НМ – низкомолекулярный.

Обратная закономерность 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 карбэтоксирования 12 %. При использовании в качестве ацилирующих реагентов фторсодержащих карбонатов реакционную способность в реакции отверждения продемонстрировали лишь карбаматы с числом атомов фтора 8 и более (**2.17f** и **2.17g**), при этом степень карбалкоксирования составила 76 и 29 % соответственно.

О-Этилкарбамат ПЭПА **2.17b**, несмотря на высокую степень карбэтоксирования 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 2.13) позволяет сделать вывод, что фторированные карбаматы проявляют более низкую реакционную способность по сравнению с алифатическими карбаматами в реакции отверждения эпоксидной смолы. По-видимому, это связано с высокой электроноакцепторностью фторсодержащего радикала, значительно понижающего нуклеофильность атома азота О-полифторалкилкарбаматной функциональной группы.

Таким образом, экспериментально методом ДТА 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.

2.4. Оценка прочности склеивания

Оценка прочности склеивания образцов стали Ст3 и образцов алюминиевого сплава Д16 эпоксидной смолой ЭД-20, отвержденной композициями карбаматов **2.18a** и **2.18e** и ПЭПА, показывает, что в случае образцов стали Ст3 все синтезированные соединения обеспечивают эффективное склеивание (таблица 2.14).

Таблица 2.14. Содержание гель-фракции, прочность склеивания при сдвиге (отверждение при 120 °С, 5 ч)

№	Карбамат	Степень карб-алкоксирования, %	Массовое соотношение ЭД-20 : ПЭПА : Карбамат	Металл	Содержание гель-фракции, %	Прочность склеивания при сдвиге, Бв, МПа
1	-	-	10 : 1 : 0	Al	-	7,7 ± 0,5
				Сталь		13,9 ± 0,5
2			10 : 0 : 1	Al	-	11,0 ± 0,3
				Сталь		14,0 ± 0,5
3	ПЭПА-(C=O)OCH ₃ (2.18a)	24	20 : 1 : 1	Al	41,5	10,7 ± 0,3
				Сталь		13,3 ± 0,5
4			20 : 0.5 : 1.5	Al	97,2	11,8 ± 0,5
				Сталь		11,7 ± 0,5
5	ПЭПА-(C=O)OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H (2.18e)	78	20 : 1 : 1	Al	100	6,7 ± 0,5
				Сталь		12,2 ± 0,5
6			20 : 0.5 : 1.5	Al	100	3,9 ± 0,5
				Сталь		7,2 ± 0,5

В случае склеивания алюминиевого сплава Д16 эффективность значительно увеличивается (до 50%) с добавлением нефторированного карбамата **2.18a** в клеевую композицию. Фторсодержащий карбамат **2.18e**, наоборот, приводит к понижению эффективности склеивания, что обусловлено большей афинностью алюминия к фтору (см.

таблицу 2.14), что и обеспечивает повышение концентрации фторсодержащего соединения у поверхности склеивания, приводящее к уменьшению адгезии. Кроме того, содержание F в отвердителе может приводить к снижению способности отвердителя к гомогенному смешению с эпоксидной смолой ЭД-20, и, как следствие, снижению реакционной способности. Однако, добавление фторсодержащего карбоната в клеевую композицию обеспечивает 100%-ную степень сшивки, что приводит к меньшему растеканию полимера.

Карбамат ДМК в композиции с эпоксидной смолой ЭД-20, без добавления ПЭПА, обладает наиболее эффективными каталитическими свойствами по сравнению со стандартным отвердителем ПЭПА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан препаративный метод синтеза фторсодержащих ДАК на основе реакции переэтерификации нефторированных ДАК фторсодержащими спиртами в присутствии основных катализаторов и показано влияние природы катализатора и исходного спирта на выход и соотношение несимметричных и симметричных полифторированных ДАК.
2. Разработан новый препаративный метод синтеза фторсодержащих ДАК 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 ДАК.
3. Установлено, что реакционная способность фторсодержащих ДАК в реакции с аминами и фенолами существенно превышает реакционную способность нефторированных ДАК.
4. Предложен эффективный метод полимераналогичных превращений с использованием фторсодержащих ДАК 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.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Семенова А.М.** Переэтерификация диалкилкарбонатов 2,2,3,3-тетрафторпропанолом / **А.М. Семенова**, М.Г. Первова, М.А. Ежикова, М.И. Кодесс, А.Я. Запевалов, А.В. Пестов // Журнал Органической химии. 2019. Т. 55. № 6. С. 866–870. (0.31 п.л. / 0.05 п.л.) [**Semenova A.M.** Transesterification of dialkyl carbonates with 2,2,3,3-tetrafluoropropan-1-ol / **A.M. Semenova**, M.G. Pervova, M.A. Ezhikova, M.I. Kodess, A.Y. Zapevalov, A.V. Pestov // Russian Journal of Organic Chemistry. 2019. V. 55, Is. 6. Pp. 771–774. (0.31 п.л. / 0.05 п.л.) (WOS, Scopus)]

2. **Семенова А.М.** Переэтерификация диалкилкарбонатов поли(4-винилфенолом) / **А.М. Семенова**, Е.Ф. Жилина, А.В. Мехяев, А.Я. Запевалов, А.В. Пестов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. Т. 69, №2. С. 265–269. (0.31 п.л. / 0.06 п.л.) [**Semenova A. M.** Transesterification of dialkyl carbonates by poly(4-vinylphenol) / **A.M. Semenova**, E.F. Zhilina, A.V. Mekhaev, A.Ya. Zapevalov, A.V. Pestov // Russian Chemical Bulletin. 2020. V. 69, Is. 2. Pp. 265–269. (0.31 п.л. / 0.06 п.л.) (WOS, Scopus)]

3. **Семенова А.М.** Новый подход к синтезу полифторированных карбонатов / **А.М. Семенова**, М.А. Ежикова, М.И. Кодесс, А.Я. Запевалов, А.В. Пестов // Журнал Органической химии. 2020. Т. 56. № 4. С. 607–612. (0.38 п.л. / 0.08 п.л.) [**Semenova A.M.** New synthetic approach to polyfluorinated carbonates / **A.M. Semenova**, M.A. Ezhikova, M.I. Kodess, A.Ya. Zapevalov, A.V. Pestov // Russian Journal of Organic Chemistry. 2020. V. 56, Is. 4. Pp. 645–648. (0.38 п.л. / 0.08 п.л.) (WOS, Scopus)]

4. **Semenova A.M.** Phosgene-free synthesis of symmetric bis(polyfluoroalkyl) carbonates / **A.M. Semenova**, M.A. Ezhikova, M.I. Kodess, A.Ya. Zapevalov, A.V. Pestov // Mendeleev Communications. 2021. V.31, Is. 2. Pp. 257–258. (0.13 п.л. / 0.03 п.л.) (WOS, Scopus)

5. **Семенова А.М.** Переэтерификация диалкилкарбонатов фторсодержащими спиртами / **А.М. Семенова**, М.Г. Первова, М.А. Ежикова, М.И. Кодесс, А.Я. Запевалов, А.В. Пестов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2021. Т. 70. № 5. С. 933–936. (0.25 п.л. / 0.04 п.л.) [**Semenova A.M.** Transesterification of dialkyl carbonates with fluorine-containing alcohols / **A.M. Semenova**, M.G. Pervova, M.A. Ezhikova, M.I. Kodess, A.Y. Zapevalov, A.V. Pestov // Russian Chemical Bulletin. 2021. V. 70, Is. 5. Pp. 933–936. (0.25 п.л. / 0.04 п.л.) (WOS, Scopus)]

6. **Семенова, А.М.** Карбалкоксилирование полиэтиленполиаминов диалкилкарбонатами / **А.М. Семенова**, Н.А. Маленьких, Е.Ф. Жилина, А.В. Мехяев, А.В. Пестов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. Т. 71. № 1. С. 146–151. (0.38 п.л. / 0.08 п.л.) [**Semenova A.M.** Carbalkoxilation of polyethylene polyamines with dialkyl carbonates / **A.M. Semenova**, N.A. Malenkih, E.F. Zhilina, A.V. Mekhaev, A.V. Pestov // Russian Chemical Bulletin. 2022. V. 71, Is. 1. Pp. 146–151. (0.38 п.л. / 0.08 п.л.) (WOS, Scopus)]

Патенты:

7. Пат. 2649404 РФ. МПК⁵ С07С 69/96, С07С 68/06, С07С 68/08. 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилизопропилкарбонат и способ его получения / А.В. Пестов, А.Я. Запевалов, **А.М. Семенова**: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) (RU), заявл. 19.09.2017, опубл. 03.04.2018, бюлл. № 10. (0.21 п.л. / 0.07 п.л.).

8. Пат. 2682968 РФ. МПК⁵ С07С 68/06, С07С 68/08, С07С 69/00. 2,2,3,3-тетрафторпропилэтилкарбонат и способ его получения / А.В. Пестов, А.Я. Запевалов, **А.М. Семенова**: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) (RU), заявл. 13.04.2018, опубл. 25.03.2019, бюлл. №9. (0.21 п.л. / 0.07 п.л.).

9. Пат. 2765073 РФ. МПК⁵ С07С 69/003. Способ получения бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната / Г.А. Артемьев, И.А. Власов, А.Я. Запевалов, А.В. Пестов, **А.М. Семенова**: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) (RU), заявл. 25.01.2021, опубл. 25.01.2022, бюлл. №3. (0.22 п.л. / 0.06 п.л.).

Другие публикации:

10. **Семенова А.М.** Фторсодержащие карбаматы – новый тип отвердителей эпоксидных смол / **А.М. Семенова**, А.В. Пестов, Т.И. Горбунова, А.Я. Запевалов // X Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев – 2017» (Санкт-Петербург, 4-7 апр. 2017). С. 184. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.)

11. **Семенова А.М.** Новые ингибиторы коррозии на основе фторсодержащих диалкилкарбонатов / **А.М. Семенова**, Т.И. Горбунова, А.В. Пестов, А.Я. Запевалов // XXVII

Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 26–28 апр. 2017). С. 432–433. (0.13 п.л. / 0.03 п.л.)

12. **Semenova A.M.** Synthesis of alkyl(tetrafluoropropyl) carbonates the esterification of dialkylcarbonates / **A.M. Semenova**, A.Ya. Zapevalov, A.V. Pestov // 7th International IUPAC conference on green chemistry (Moscow, 2–5 oct. 2017). Pp. 65–66. (0.13 п.л. / 0.04 п.л.)

13. **Семенова А.М.** Сравнение реакционной способности алифатических спиртов в реакции переэтерификации диметилкарбоната / **А.М. Семенова**, А.Я. Запечалов, А.В. Пестов // XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 25–27 апр. 2018). С. 350. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.)

14. **Семенова А.М.** Новый подход к синтезу фторсодержащих диалкилкарбонатов / **А.М. Семенова**, А.Я. Запечалов, А.В. Пестов // V молодежная школа-конференция «Современные аспекты химии» (Пермь, 16–18 мая 2018). С. 179–180. (0.13 п.л. / 0.04 п.л.)

15. **Семенова А.М.** Модифицирование полимеров диалкилкарбонатами / **А.М. Семенова**, А.В. Пестов // II Всероссийская школа-конференция «Байкальская школа – конференция по химии» (Иркутск, 24–28 сент. 2018). С. 36. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)

16. **Semenova A.M.** Modification of polyvinyl alcohol and polyvinylphenol by dialkylcarbonates / **A.M. Semenova**, A.V. Pestov // 5th International Scientific conference «Advances in synthesis and complexing» (Moscow, RUDN University, 22–26 apr. 2019). P. 238. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)

17. **Semenova A.M.** Synthesis and reactivity of fluorine-containing dialkyl carbonates / **A.M. Semenova**, A.Ya. Zapevalov, A.V. Pestov // International Scientific conference «Actual problems of organic chemistry and biotechnology» (Ekaterinburg, 18–21 nov. 2020). V. 1. Pp. 155–157. (0.13 п.л. / 0.04 п.л.)