

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Н.Б. Лесневская, Е.В. Литвиненко, А.А. Людикайнен, В.А. Маталин, Т.В. Михайлова

Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский научный центр «Прикладная химия», 193232, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Крыленко д.26, лит. А

e-mail: matalin.v@yandex.ru, v.matalin@giph.su

Аннотация: Предложен новый метод получения фторангидрида перфторпропионовой кислоты и дифторангидрида тетрафторянтарной кислоты путем электрохимического фторирования малеинового ангидрида. Данный метод имеет существенные преимущества по экономическим и технологическим показателям ранее использованных в промышленности методов получения данных фторангидридов.

Ключевые слова: фторангидрид перфторпропионовой кислоты, дифторангидрид тетрафторянтарной кислоты, электрохимическое фторирование.

На сегодняшний день одним из основных промышленных методов получения перфторированных органических соединений с сохранением в них функциональных групп является метод электрохимического фторирования (ЭХФ).

Поиск возможности улучшения процесса ЭХФ и подбор оптимальных для синтеза исходных соединений является важной практической и прикладной задачей, в виду уникальности химических, физико-химических и эксплуатационных характеристик получаемых фторированных продуктов. Все это заставляет исследователей искать новые способы их получения, а также проводить модернизацию уже имеющихся процессов с целью увеличением выхода целевых продуктов и снижению экономических издержек.

Целью данной работы являлась технологическая оптимизация процесса ЭХФ с получением фторангидридов перфторкислот и подбор оптимального исходного соединения.

Известно, что фторангидрид перфторпропионовой кислоты можно получить ЭХФ пропионилхлорида и спирта теломера n-1, однако данный метод в виду высокой стоимости исходных соединений и неоптимального выхода целевого продукта приводит к высокой себестоимости конечного продукта. Для оптимизации процесса, в данной работе исследована возможность получения ряда фторангидридов перфторированных кислот с использованием малеинового ангидрида в качестве исходного реагента. Малеиновый ангидрид преимущественно используется для производства полиэфирных смол и полиэфирной продукции на их основе. Большая часть конечных продуктов применяется в строительстве (стеклопластики, искусственный камень, ЛКМ), используется в качестве химического сырья в производстве синтетических каучуков, лакокрасочной промышленности и во многих других областях. Малеиновый ангидрид сравнительно дешевое сырье для химических синтезов, например, использование его в синтезе пропионилфторида в качестве исходного реагента позволяет снизить затраты на сырье примерно в 6 раз в сравнении с методом синтеза того же вещества из пропионилхлорида.

Получаемые в ходе синтеза фторированные продукты имеют следующие области применения: фторангидрид перфторпропионовой кислоты используется в качестве мономера в синтезе композиционных материалов (ионообменные мембраны, антиадгезионные покрытия, оптические волокна), а также в качестве промежуточного продукта в органическом синтезе (например, для получения перфторэтилизопропилкетона [1-3]), для получения эмульгаторов, фторсодержащих ПАВ, химически и термически устойчивых жидкостей, смазочных масел и полимеров [4], а дифторангидрид тетрафторантарной кислоты является важным продуктом в синтезе мономеров, для получения термо- и морозостойких каучуков.

Работа включала в себя следующие стадии:

1) Осуществить электрохимическое фторирование малеинового ангидрида, синтезировать фторангидрид перфторпропионовой кислоты и дифторангидрид тетрафторянтарной кислоты.

2) Провести дальнейшее разделение полученных продуктов ректификацией и идентификацию структуры и состава с помощью ГЖХ и ЯМР ^{19}F , ^1H спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная часть состояла из следующих этапов:

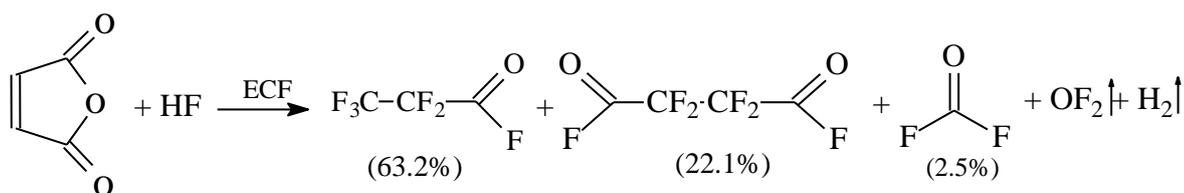
- 1) ЭХФ малеинового ангидрида.
- 2) Ректификация полученного сырца и проведение качественных анализов с помощью ГЖХ и идентификация с помощью ЯМР ^{19}F -спектроскопии.

ЭХФ малеинового ангидрида

На стадии ЭХФ начальная концентрация малеинового ангидрида (МА) составляла 15% (99г) (масс.). Перед подачей в электролизер МА предварительно растворяли в фтористом водороде. Сила тока составляла 10 А, плотность тока 0.02 А/см^2 , напряжение 5.4-6 В. Температура электролизера поддерживалась в пределах $18\text{-}26^\circ\text{C}$, а температура обратного холодильника около минус 36°C .

Реакцию ЭХФ малеинового ангидрида во фтористом водороде представить следующим уравнением:

Схема 1



Полученные результаты ЯМР-анализа подтвердили, что в ходе ЭХФ МА преимущественно образуется перфторпропионилфторид (63.2%).

Массовая доля фторируемого вещества в электролите в процессе ЭХФ поддерживалась периодической добавкой растворенного во фтористом водороде малеинового ангидрида. Его количество по реакции ЭХФ (сх.1) определяется с помощью расчетного коэффициента. Расходный коэффициент рассчитывается по формуле:

$$P.K. = \frac{M_A}{ne \cdot 26.8} = \frac{98}{10 \cdot 26.8} = 0.366 \text{ [г/А} \cdot \text{ч]},$$

где M_A – молекулярная масса исходного вещества;

ne – количество электронов, участвующих в реакции;

26.8 – постоянная Фарадея.

Для проведения процесса электролиза в электролизер через кран-дозатор подали рассчитанное количество растворенного во фтористом водороде МА (по расчетному расходному коэффициенту), заполнив нижний смотровой фонарь. После чего довели уровень фтористого водорода до верхнего края электродов (по верхнему смотровому фонарю). Добавка органической части производилась каждые 4 часа. Все данные фиксировались в рабочем журнале каждые полчаса.

В процессе синтеза было произведено 11 сливов сырца, продолжительность синтеза составила - 206 ч, пропущено электричества – 1871.25 А·ч (2835.23 А·ч/л), загружено 624.6 г МА, получено 497.6 г перфторированных продуктов (эферы из ловушек).

Расчет выходов по току проводим по 2 веществам - дифторангидриду тетрафторянтарной кислоты (ДФТЯК) и фторангидриду перфторпропионовой кислоты (ППФ).

Выходы по току:

$$\eta = \frac{422.9 \cdot 100\%}{1848.25 \cdot 0.724} = 33.01\% \text{ - для ДФТЯК. } \eta = \frac{481 \cdot 100\%}{1848.25 \cdot 0.516} = 50.49\% \text{ -}$$

для ППФ.

Выходы по веществу:

$$\eta = \frac{442.8 \cdot 100\%}{1236.45} = 35.81\% \text{ - для ДФТЯК. } \eta = \frac{481 \cdot 100\%}{1057.99} = 45.48\% \text{ - для}$$

ППФ.

С целью улучшения показателей процесса и выходов был проведен аналогичный электрохимический синтез с добавкой триаллиламина (ТАА). Однако полученные результаты по показателям не превосходят соответствующие показатели в процессе ЭХФ малеинового ангидрида без применения добавки.

Описание методики ЭХФ малеинового ангидрида

Все процессы проводили в электролизере типа Саймонса (рис.1) из углеродистой стали объемом 0.66 л.

Электролитическая ячейка (1) представляет собой одну камеру, снабженную рубашкой (2) для водяного охлаждения. Внутри ячейки расположен пакет чередующихся никелевых электродов, прикрепленных к внутренней части крышки (рис.2). Эффективная площадь анодов равна 502 см². В верхней крышке электролизера расположен кран для подачи исходной органической смеси и фтористого водорода и обратный стальной холодильник (4), который охлаждается до температуры минус 25-32°C изопропиловым спиртом, с помощью циркуляционного термостата LAUDA RP855. В нижней части электролизера установлен «фонарь» со смотровым окном (3) и кран для слива сырца.

Газообразные продукты реакции проходят через предохранительную емкость (6). Получаемый газообразные продукты и реакционные газы (OF₂, HF и др.) проходили через две последовательно присоединенные ловушки с метанолом (7), снабженных рубашкой и охлаждаемые изопропиловым спиртом (T = минус (15-20)°C) с помощью циркуляционного термостата JULABO F33. Фторангидриды и HF растворяются в метаноле, а OF₂ и H₂ отводятся в тягу.

На рис.1 приведена схема лабораторной установки для ЭХФ, рис.2 – показано внутреннее устройство электролизера и ловушек, схема подключения аппаратуры к контрольно-измерительным приборам показана на рис.3.

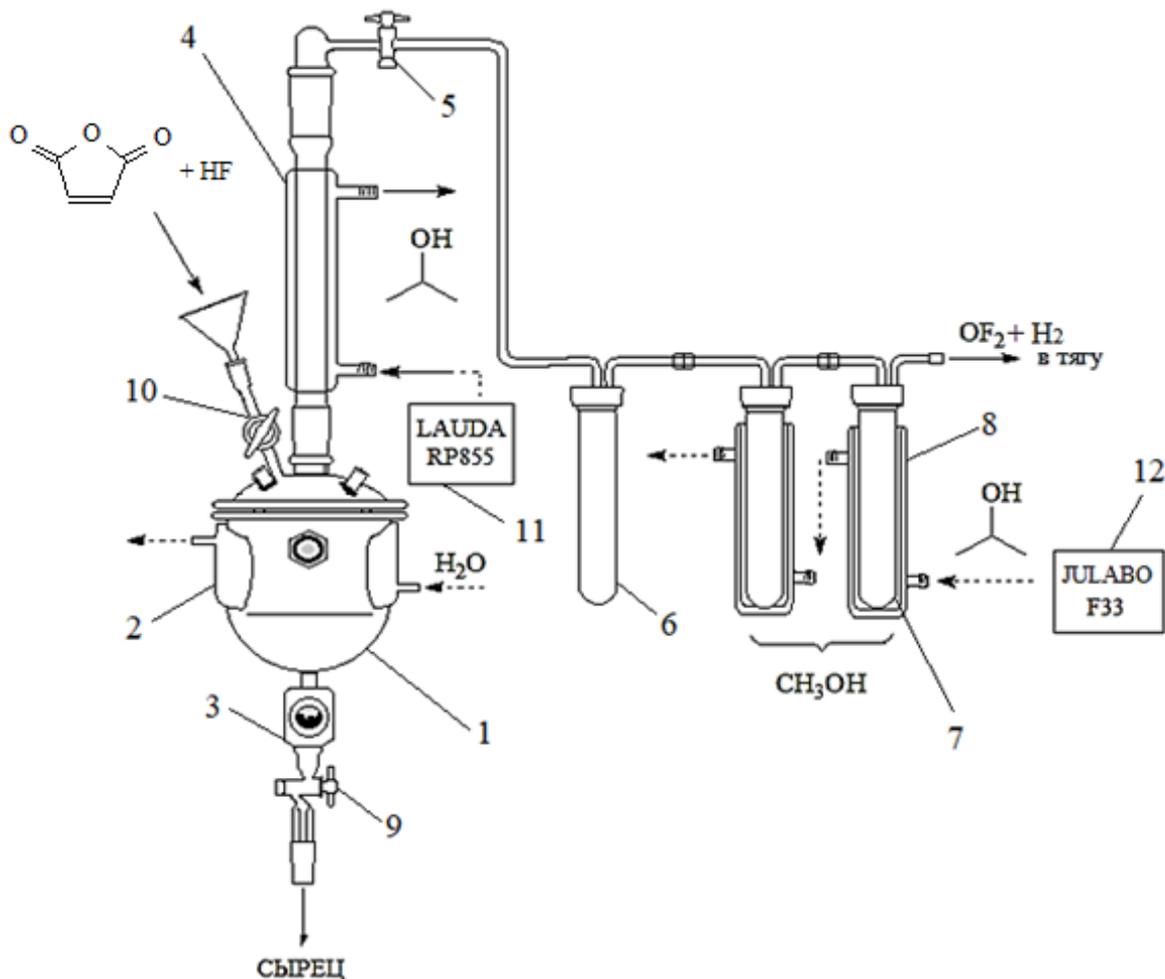


Рис.1 Схема лабораторной установки для ЭХФ малеинового ангидрида:

1 – электролизер типа Саймонса; 2 – рубашка для охлаждения электролизера; 3 – фонарь; 4 – обратный холодильник; 5 – кран для подачи реакционных газов в ловушки; 6 – предохранительная ловушка с воздухом; 7 – ловушки с метанолом; 8 – рубашки для охлаждения ловушек; 9 – кран для слива жидкого продукта (сырца); 10 – кран для подачи реагентов; 11,12 – охлаждающие циркуляционные термостаты с изопропиловым спиртом.

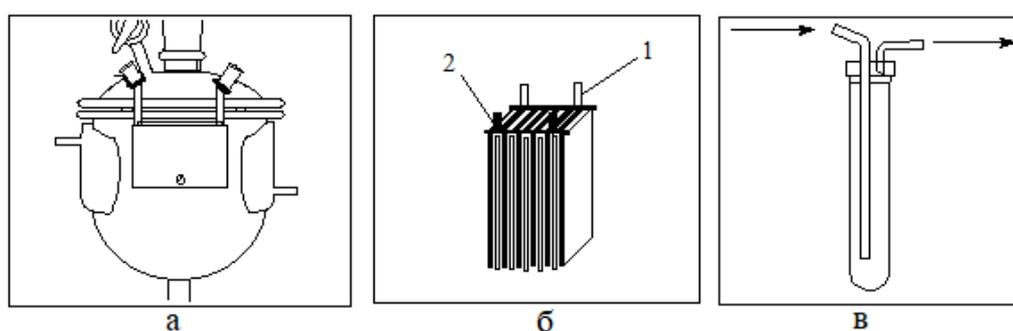


Рис.2 Схема внутреннего устройства используемых аппаратов:

а – внутреннее устройство электролизера; б – пакет электродов; в – внутреннее устройство ловушек.

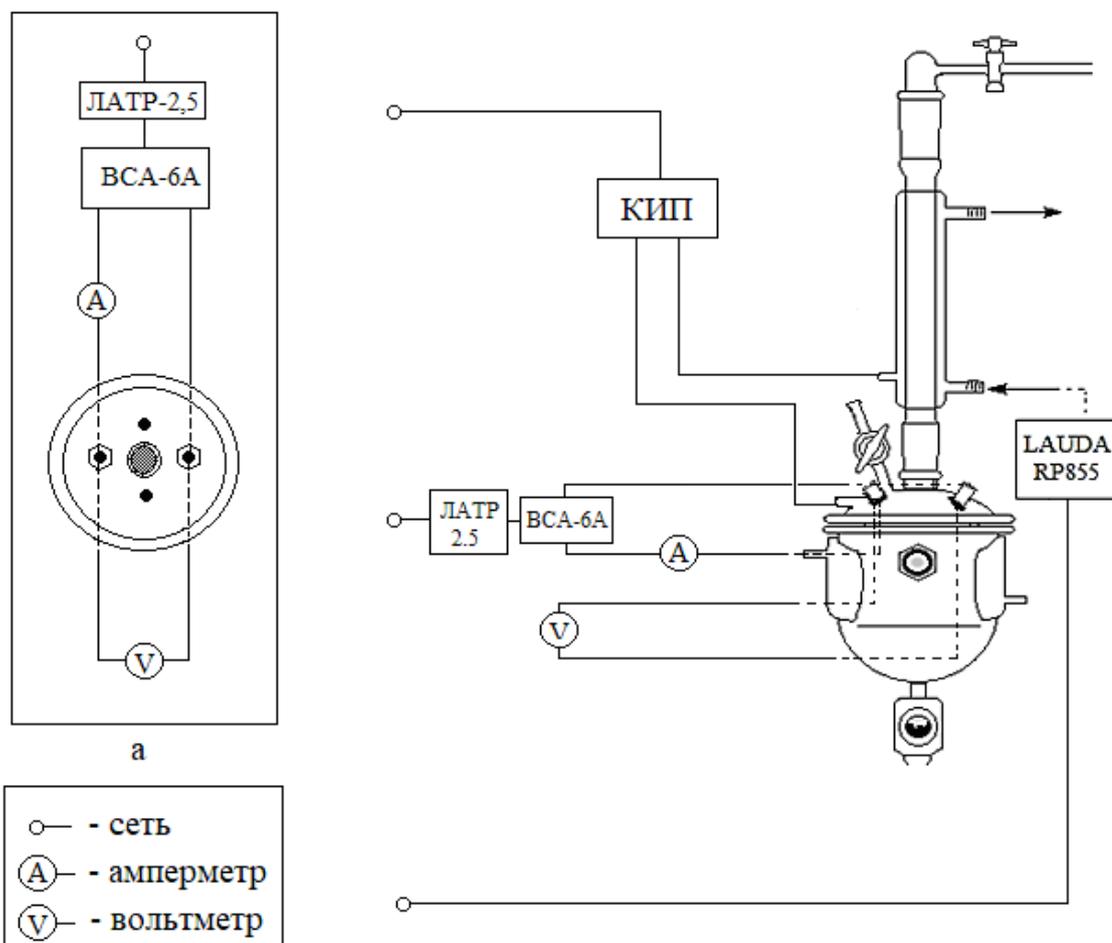


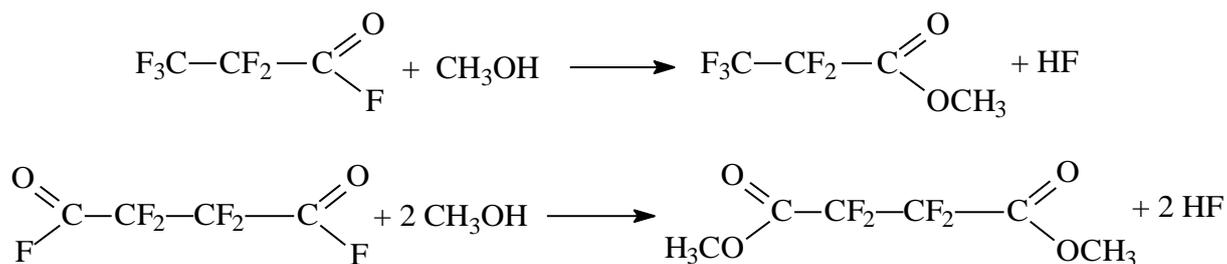
Рис.3 Схема подключения аппаратуры к контрольно-измерительным приборам:

а – вид сверху; КИП – контрольно-измерительный прибор; ЛАТР-2,5 – лабораторный трансформатор; ВСА-6А – выпрямитель; LAUDA RP855 – охлаждающий циркуляционный термостат (терморегулятор).

Ректификация продуктов реакции ЭХФ малеинового ангидрида

Ловушки заполняли метанолом для улавливания ангидридов.

В ловушках продукты реакции и метиловый спирт вступали в реакцию этерификации с образованием метилового эфира перфторпропионовой кислоты и диметилового эфира тетрафторянтарной кислоты:



Полученный сырец слили и провели ректификацию полученной смеси продуктов.

Результаты ректификации приведены в табл.1.

Таблица 1

Результаты ректификации продуктов реакции ЭХФ малеинового ангидрида.

№ фракции	t _к , °С	m, г	Наименование продукта
1	47-50	6.2	низкокипящие примеси
2	55-61	43.0	метилвый эфир перфторпропионовой кислоты (C ₂ F ₅ COOCH ₃).
3	71-72	2.0	промежуточная фракция
4	85-90	13.8	диметилкарбонат (H ₃ COС(O)OСH ₃)
5	170-173	31.1	диметилвый эфир тетрафторянтарной кислоты (H ₃ COOCC ₂ F ₂ COOСH ₃)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для образца сырца с температурой кипения 170-173°С были записаны спектры ЯМР ¹⁹F, ¹H (LLF543 и LLH543) в растворе CDCl₃. Структуру продуктов определяли по спектрам ЯМР ¹⁹F на спектрометре «BrukerSpectrospin» AM-500 с частотой 470.6 МГц в растворах дейтерохлороформа с гексафторбензолом в качестве внутреннего стандарта.

Выполнен анализ ГЖХ на капиллярной колонке Rtx-200, который показал наличие в сырце 3-х основных продуктов и минорных примесей.

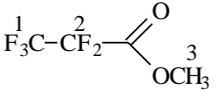
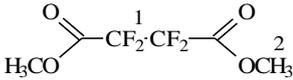
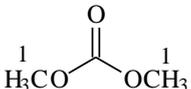
Расшифровка спектров идентифицированных соединений и их содержание в образце приведены в табл.2.

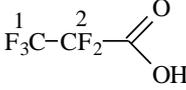
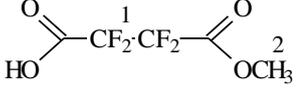
Первые три вещества I-III идентифицированы, в том числе по ГЖХ. Вещества IV и V не противоречат данным ЯМР, но требуют дополнительного подтверждения (например, методом ГЖХ). Не отнесенные сигналы соединений могут быть точно идентифицированы при условии фракционирования образца.

Дополнительный хроматографический анализ (ГЖХ) проводился на хроматографе «Кристалл-2000М» с детектором по теплопроводности на насадочной колонке (длина 2 м), носитель – силохром-80 с нанесенной на него в количестве 20% масс. неподвижной фазой - *α,α,α*-трис(бетацетилацетофеноном), который также подтвердил наличие 3-х основных компонентов, примерно, в таком же соотношении.

Таблица 2

Расшифровка спектров идентифицированных соединений и их содержание в образце ЭХФ диметилового эфира янтарной кислоты по данным ЯМР ^{19}F , ^1H и ГЖХ.

№ п/п	Структура соединения	№ ат	$\delta_{\text{СС13F}}$, δ_{TMS} м.д.	Интенсивность линий		Мультиплет	$J_{\text{F-F}}$, Гц	Примечание
				LLF543	LLH543			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	Перфторпропионовой кислоты метиловый эфир 	1	-83.76	43.71		с		
		2	-122.22	31.47		с		
		3	3.935		42.91	с		
	Интенсивность 1 F (1 H)			14.6	14.3			
	Содержание, % мол.			63.2	63.3			48.7% (ГЖХ)
II	Тетрафторянтарной кислоты диметиловый эфир 	1	-120.61	20.27		с		
		2			41.74	с		
	Интенсивность 1 F (1 H)			5.1	7.0			Протоны завышены
	Содержание, % мол.			22.1	18.3			19.6% (ГЖХ)
III	Диметилкарбонат 	1	3.724		24.09	с		3.787 м.д. литературные данные

	Интенсивность 1 H				4.0			
	Содержание, % мол.				2.5			9.0% (ГЖХ)
IV	Перфторпропионовая кислота 	1	-83.86	5.52			с	
		2	-122.88	3.77			с	
	Интенсивность 1 F			1.84				
	Содержание, % мол.			8.0				
V	Тetraфторянтарной кислоты метиловый эфир 	1	-120.87	1.93			т	J ₁₋₂ 3.4
		2	-120.96	1.93			т	J ₂₋₁ 3.4
		3	3.901				с	
	Интенсивность 1 F			0.97				
	Содержание, % мол.			4.2				
VI	Сигналы неидентифицированных соединений	1			0.77			
		2			5.0			
		3			1.23			
	Интенсивность 1 F			0.6				
	Содержание, % мол.			2.6				
	Сумма интенсивности 1 F			23.11				
	Итог, % мол.			99.9				

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен новый метод синтеза фторангидрида перфторпропионовой кислоты и дифторангидрида тетрафторянтарной кислоты ЭХФ малеинового ангидрида. Данный метод существенно превосходит по экономическим и технологическим показателям ранее использованные в промышленности методы получения данных фторангидридов, полученных ЭХФ их углеводородных аналогов, учитывая совместное получение данных соединений в одном процессе и с высокими выходами.

2. В результате синтеза было получено 498 г перфторированных продуктов, выход по веществу – 36% и 45% для ДФТЯК и ППФ соответственно.

3. Проведено разделение полученных продуктов ректификацией.

4. Идентифицированы структура и состав полученной смеси продуктов с помощью ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, ¹H спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 4136121 США. Способ получения фторсодержащих кетонов (1979).
2. Пат. 2472767 Российская Федерация. Способ получения Перфторэтилизопропилкетона. Заяв. 25.11.2011, опубл. 20.01.2013.
3. Пат. 2494086 Российская Федерация. Способ получения Перфторэтилизопропилкетона. Заяв. 10.10.2011, опубл. 29.09.2013.
4. Пономаренко, В. А. Фторсодержащие гетероцепные полимеры / В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Альбина. – М.: Наука. – 1973. – с. 118-123.