УДК 54.057

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРСУЛЬФОНИЛ ПЕРФТОРВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

О.С. Базанова, А.С. Одиноков, Е.В. Ирисова, В.Г.Барабанов

АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)»
г. Санкт-Петербург

Аннотация: рассмотрены основные методы получения фторсульфонилперфторвиниловых эфиров - 1,1,2,2-тетрафтор-2-[(трифторвинил)окси]этансульфонил фторида (мономера ФС-81) и 1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-[(трифторвинил)окси]пропансульфонил фторида (мономера ФС-101), которые являются сырьем для получения перфторированных полимерных ионообменных мембран, используемых для создания топливных элементов.

Ключевые слова: перфторвиниловые эфиры, мономеры, синтез, сополимеризация, перфторированные мембраны, топливные элементы.

Введение

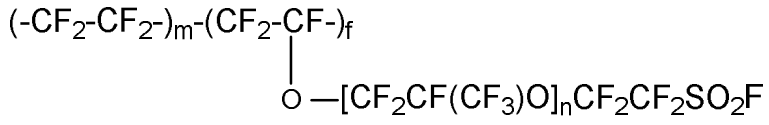
Водородные топливные элементы (ТЭ) считаются будущим мировой энергетики благодаря своей эффективности и экологической безопасности. В ТЭ энергия химической реакции преобразуется в электрическую напрямую без необходимости сначала преобразовывать её в тепло или механическую работу вращения турбин. Из-за этого КПД топливных элементов существенно выше, чем в тепловых электростанциях. Кроме того, топливом здесь служит водород и кислород, а отходом является водяной пар.

Перфторированные мембраны типа Nafion разработки компании Du Pont, Aquivion фирмы Solvay Solexis Technology, Aciplex фирмы Asahi Glass Company, отечественные мембраны МФ-4СК и др. широко применяются для изготовления низкотемпературных ТЭ. Процесс получения ионообменной мембраны для ТЭ состоит из следующих стадий:

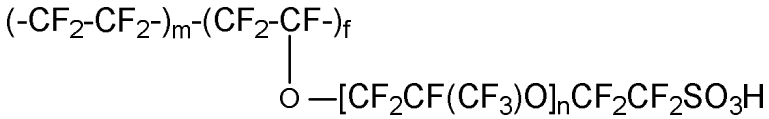
- синтез перфторвиниловых эфиров, содержащих сульфогруппу ($-SO_2F$)

$$CF_2{=}CFO(CF_2\text{-}\underset{\underset{CF_3}{|}}{C}FO)_nCF_2\text{-}CF_2SO_2F \qquad \text{where } n=0\text{-}2$$

- сополимеризация синтезированного перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом с получением сополимера:

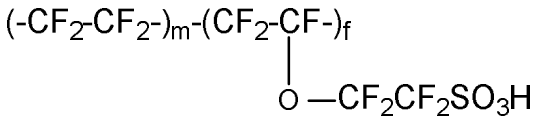


- изготовление ионообменных мембран на основе сополимера:

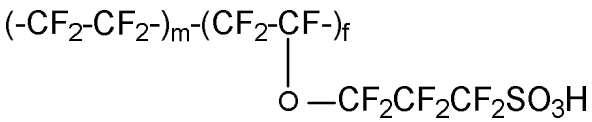


Практически единственным промышленным типом ионообменных мембран долгое время были перфторированные сульфокатионные мембраны типа Nafion. Сырьем для получения этого типа мембран является тетрафторэтилен и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторид (ФС-141). Главным преимуществом этих мембран является высокая проводимость и химическая стойкость, недостатком – низкие рабочие температуры (не более 90°С).

Мембраны типа Aquivion (сополимера тетрафторэтилена и 1,1,2,2-тетрафтор-2-[(трифторвинил)окси]этансульфонилфторида (мономер ФС-81):



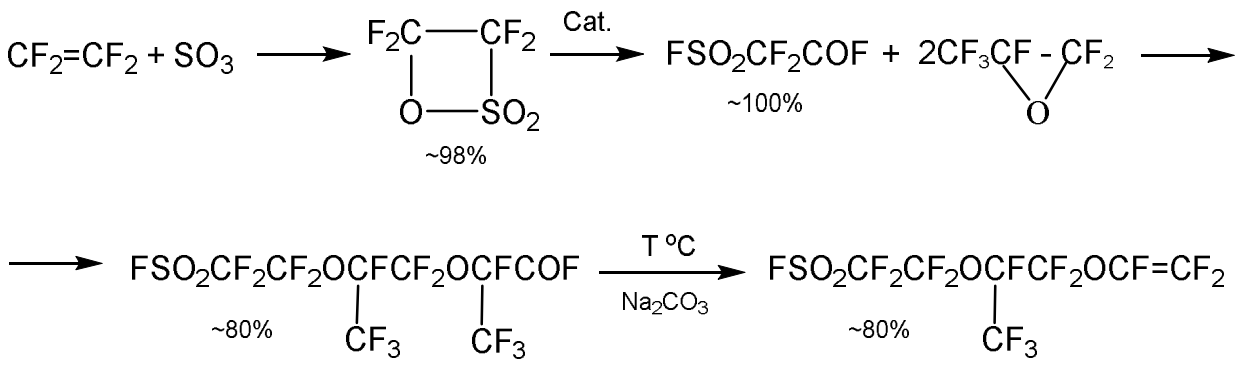
и мембраны типа Aciplex (сополимера тетрафторэтилена и 1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-[(трифторвинил)окси]пропансульфонил фторида (мономер ФС-101):



работоспособны при температуре 130°С и выше. Замена мембран Nafion на перфторированные Aquivion и Aciplex позволяет исключить вероятность отравления Pt катализатора в каталитических слоях ТЭ за счет изменения равновесия сорбции окиси углерода (CO) и водорода на Pt.

Создание производства ионообменных мембран в РФ возможно только после создания производства подходящих фторсодержащих сульфомономеров (перфторвиниловых эфиров). Технология получения ФС-141 (мономера для получения мембраны типа Nafion),

которая является наиболее сложной стадией синтеза ионообменных мембран, в РФ разработана [1]:



Технологии получения фторсульфонилперфторвиниловых эфиров ФС-81 и ФС-101 для мембран типа Aquivion и Aciplex находятся в стадии исследований, поэтому выбор оптимального синтеза является актуальной задачей.

В настоящее время большая часть известных в научно-технической литературе исследований, направленных на разработку способов получения перфторвиниловых эфиров (в том числе, мономеров ФС-81 и ФС-101), основана на применении трех основных методов (или их сочетаний):

Метод 1. Процессы, основанные на реакциях перфторацилфторидов с окисью гексафторпропилена (ОГФП) в присутствии катализаторов (KF, CsF) с последующим разложением продуктов присоединения (гидролиз, пиролиз) [1-4];

Метод 2. Процессы, основанные на дехлорировании цинком аддуктов 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтилена с перфторгипофторитами, которые получают каталитическим фторированием перфторацилфторидов элементным фтором [5-10];

Метод 3. Процессы, основанные на реакциях галогенирования и дегалогенирования субстратов различной природы [4, 11, 12].

Для всех трех методов проблемным может быть синтез труднодоступных исходных веществ и необходимость использования опасных в обращении реагентов. Несмотря на интенсивно ведущиеся исследования, до сих пор для перфторвиниловых эфиров не разработано высокоэффективных методов синтеза, которые позволили бы получать их по простым технологическим схемам с высоким выходом и низкой стоимостью.

Целью настоящего исследования является рассмотреть возможные перспективные методы синтеза перфтормономеров ФС-81 и ФС-101.

Способы получения мономера ФС-81

<u>Метод 1.1.</u> «Стандартный» способ, основанный на присоединении к фторсульфонилдифторацетилфториду одной молекулы ОГФП с последующим пиролизом продукта присоединения по схеме (*1*) для синтеза мономера ФС-81 не может быть использован ввиду того что, вместо целевого продукта, он ведет к получению циклического сультона (I) [13, 14]:

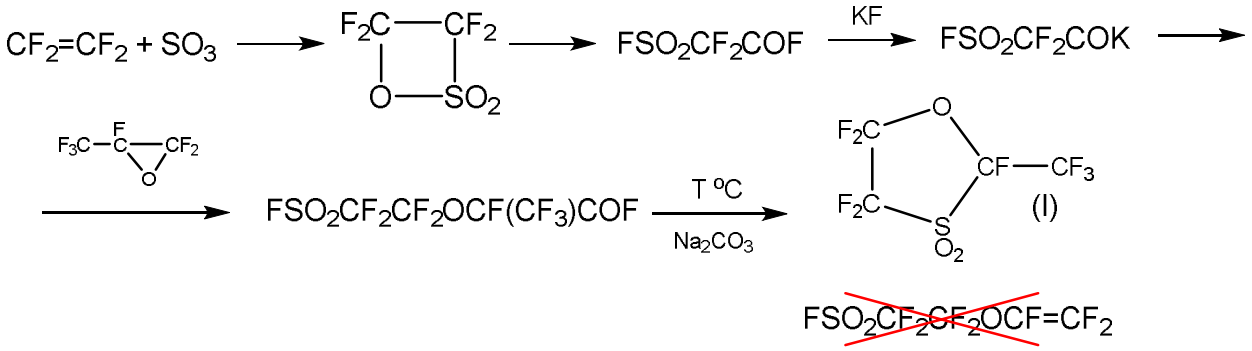


Схема 1.

Для синтеза мономера ФС-81 разработаны модифицированные варианты схемы (*1*).

<u>Вариант 1</u>: Мономер ФС-81 может быть получен, если заменить ОГФП на хлор-пентафторпропиленоксид, схема (2) [15]:

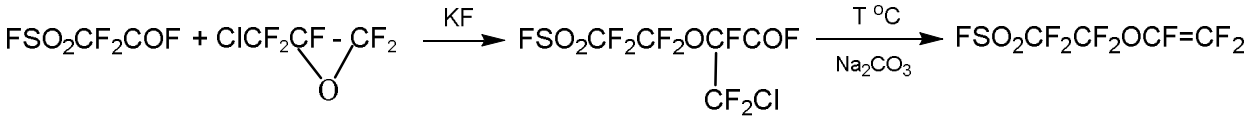


Схема 2

Основной недостаток метода – малая доступность хлорпентафторпропиленоксида и невозможность его синтеза с высоким выходом. По этой причине схема (2) не может рассматриваться как эффективный способ получения мономера ФС-81 с низкой стоимостью.

Вариант 2: Получение мономера ФС-81 по схеме (3) [16, 17]:

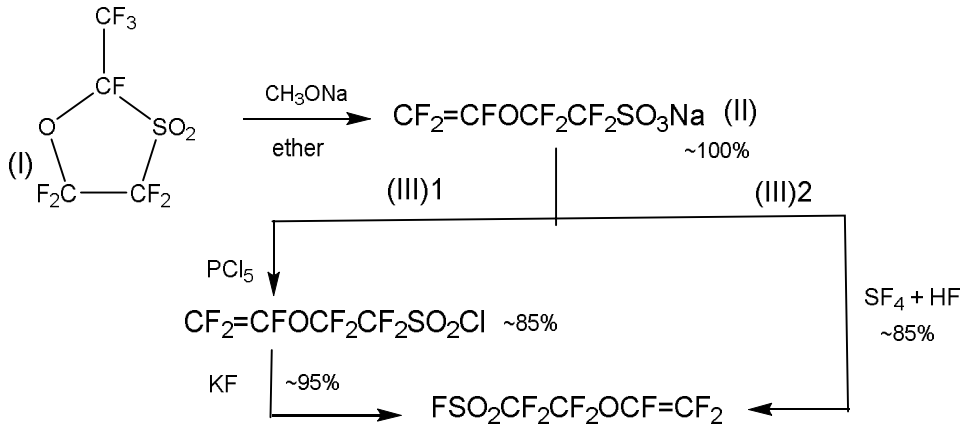


Схема 3.

Показано [16], что при взаимодействии сульфона (I) с эквимолекулярным количеством алкоголята щелочного металла в инертном растворителе происходит раскрытие цикла и, с практически количественным выходом, образуется сульфонат натрия перфторвинилового эфира (II). Последний по схемам 3(1) [16] или 3(2) [17] может быть превращен в мономер ФС-81.

Метод 1.2. Фирмой Solvay Solexis предложен способ получения мономера ФС-81, основанный на взаимодействии перфтор-2-фторсульфонилэтилгипофторита (I) с 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтиленом при низкой температуре с последующим дегалогенированием образовавшегося аддукта по схеме (4):

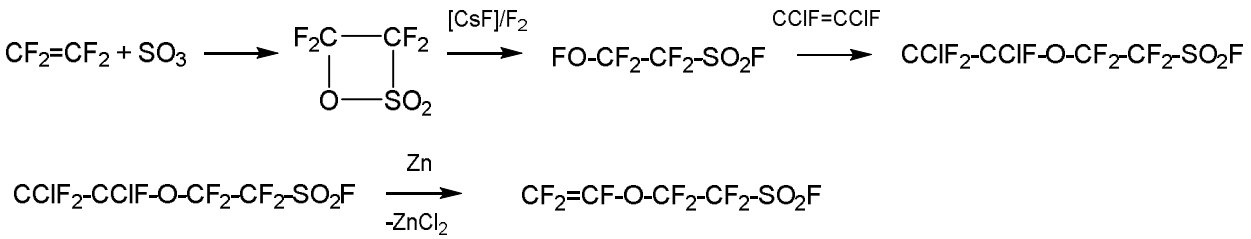


Схема 4.

Патентом фирмы Ausimont [6] защищен одностадийный процесс получения гипофторита (I), основанный на непрерывном пропускании перфтор-β-сультона (II) в смеси фтора и инертного газа (азот) над фторированным катализатором (CsF, KF), который был либо фиксирован на подложке с хорошим теплообменом (медь или ее сплавы), либо суспендирован в жидкой среде или инертном растворителе, при непрерывном удалении продуктов реакции из газовой фазы. Конверсия и чистота гипофторита близки к 100%.

Процесс исключает необходимость проведения стадии изомеризации перфтор-β-сультона (II) в фторсульфонилперфторацетилфторид.

<u>Метод 1.3.</u> Фирмой Daikin предложен способ получения мономера ФС-81 по схеме (5) [12]:

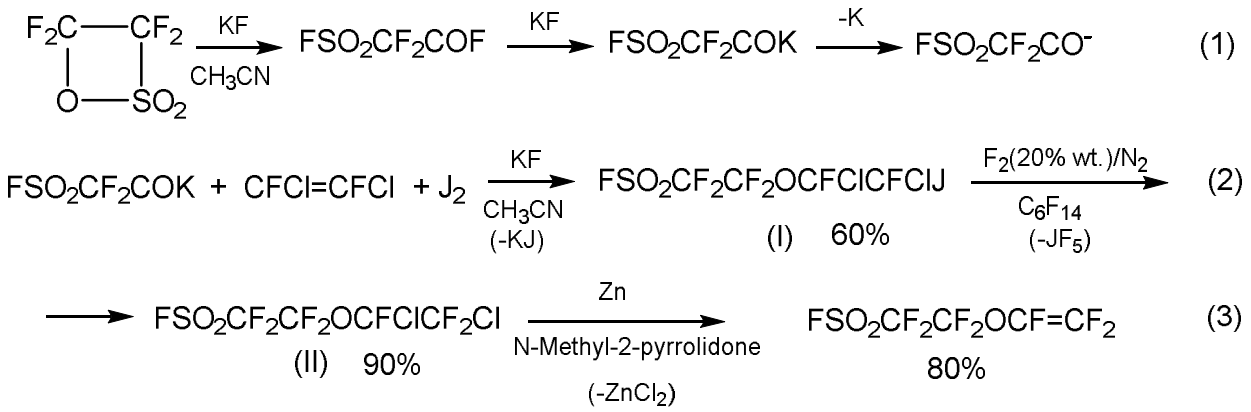


Схема 5.

На стадии 1 взаимодействием перфторалкоксида фторсульфонилацетилфторида (фторангидридный изомер тетрафторэтан-β-сультона) с 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтиленом и иодом (катализатор – KF, CsF) получают иодзамещенный эфир (I) (1,1,2,2-тетрафтор-2-[(3,4-дифтор, 3,4-дихлор, 4-иодэтан)окси]этансульфонилфторид) (I); выход 60%.

На стадии 2 путем обработки иодпроизводного (I) газовой смесью F_2/N_2 проводят обменную реакцию J/F и получают Cl,F-замещенный эфир (II) (1,1,2,2-тетрафтор-2-[(3,4,4-трифтор, 3,4-дихлорэтан)окси]этансульфонил-фторид); выход ~90%.

На стадии 3 дехлорируют Cl,F-замещенный эфир (II) цинком в органическом растворителе (N-метилпирролидон) и получают перфторвиниловый эфир (III) (мономер ФС-81); выход ~80%.

Предложенная схема обеспечивает возможность синтеза перфторвинилового эфира с достаточно высоким выходом и может рассматриваться как перспективный метод получения мономера ФС-81.

Способы получения мономера ФС-101

<u>Метод 2.1.</u> Показано [18], что при электрохимическом фторировании 1,3-пропансультона и 1,4-бутансультона в жидком HF с достаточно высоким выходом происходит раскрытие циклов и изомеризация сультонов в перфтор-3-фторсульфонил-пропионилфторид формулы $FSO_2CF_2CF_2COF$ и в перфтор-4-фторсульфонилбутаноилфторид формулы $FSO_2CF_2CF_2CF_2COF$, соответственно.

Это дает возможность использовать для получения мономера ФС-101 простой «стандартный» способ, основанный на присоединении к перфтор-3-фторсульфонил-пропионилфториду одной молекулы ОГФП с последующим пиролизом продукта присоединения по схеме (6):

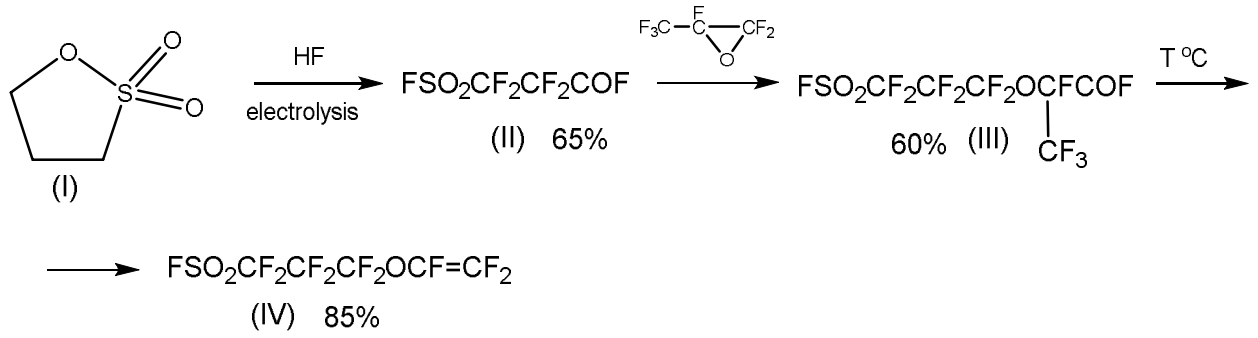


Схема 6.

Предложенная схема (6) может рассматриваться как перспективный способ получения мономера ФС-101.

<u>Метод 2.2.</u> Способ получения мономера ФС-101, основанный на «традиционных» методах синтеза, разработан фирмой Asahi Glass 40 лет тому назад [4, 18, 19] и до настоящего времени с незначительными видоизменениями остается практически значимым способом его синтеза по следующей общей схеме (7) [4]:

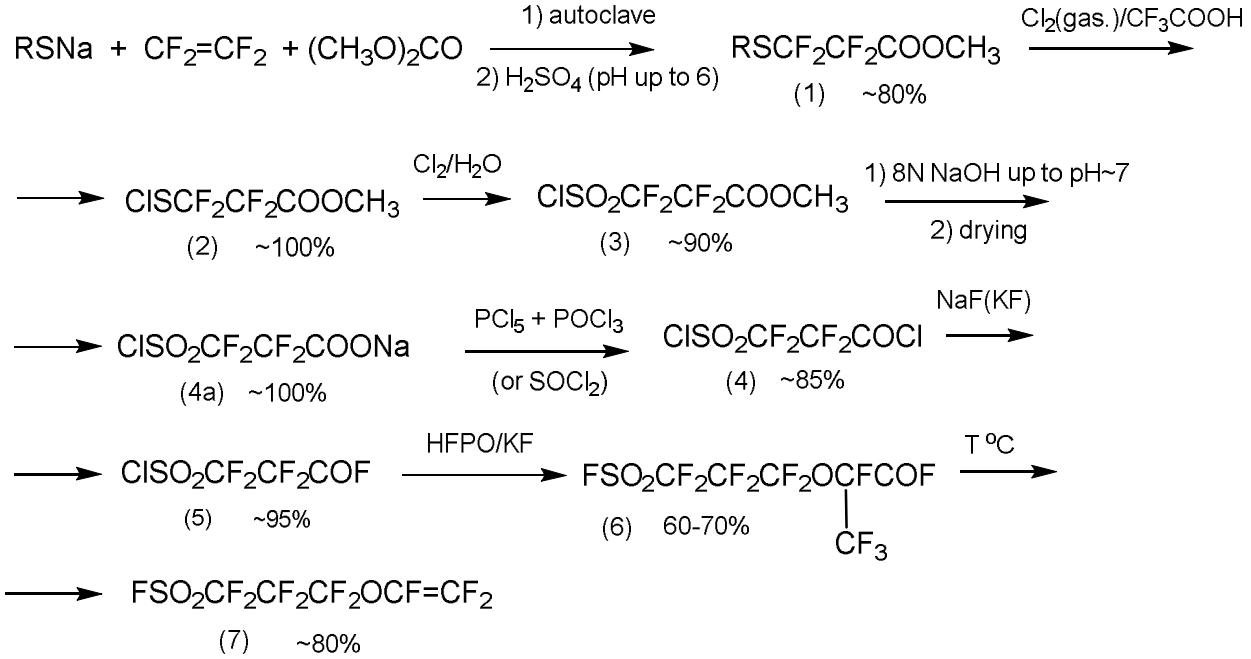


Схема 7.

На первой стадии путем взаимодействия тетрафторэтилена с эфиром карбоновой кислоты (предпочтительно, с диметилкарбонатом) и меркаптидом формулы RSM (R – алкил (Me, Et, Bu, Am), M – щелочной металл (Na, K)) в инертном растворителе (тетрагидрофуран, эфир и т.п.) получают эфир формулы $RSCF_2CF_2COOCH_3$ с выходом ~80%. Тетрафторэтилен используют в газообразном состоянии. Он может вводиться в реакционную систему под любым давлением – пониженным (предпочтительно) или повышенным. Процесс проводится до тех пор, пока в условиях реакции давление тетрафторэтилена не станет постоянным. Допустимый температурный интервал – 0 – 80 °C. Реакцию, по возможности, ведут при пониженной температуре, чтобы предотвратить образование кетона формулы $(RSCF_2CF_2)_2CO$ (побочный продукт синтеза).

Все полупродукты и целевой продукт синтеза получают с высоким выходом, что позволяет, несмотря на многостадийность процесса, рассматривать возможность его успешного использования для препаративного получения мономера ФС-101.

Заключение

На основании литературных данных наиболее перспективными методами получения фторсульфонилперфторвиниловых эфиров являются:

- для мономера ФС-81 формулы $FSO_2CF_2CF_2OCF{=}CF_2$ метод 1.1 (вариант 2), позволяющий получить мономер ФС-81 с выходом не менее 85%;

- для мономера ФС-101 формулы $FSO_2CF_2CF_2CF_2OCF{=}CF_2$ метод 2.1, позволяющий получить мономер ФС-101 с выходом не менее 80%.

Предложенные методы могут быть использованы для разработки на их основе крупномасштабных способов производства мономеров ФС-81 и ФС-101.

Список литературы

1. Фторсодержащие мембранно-каталитические полимерные материалы и системы (Сборник научных трудов) // Под ред. Барабанова В.Г., Корнилова В.В., Максимова Б.Н., Санкт-Петербург, **2010**, Изд. Серебряный век, 124 с, ISBN 978-5-902238-70-6.
2. Arcella V., Ghielmi A., Tommasi G., Ann. N. Y. Acad. Sci., **2003**, 984, 226-44.
3. Process for producing fluorinated vinyl ether, US 7196235 B2, **2007**.
4. Fluorierte vinylaetherverbindungen, ihre herstellung und verwendung, DE 3047439 A1, **1981**.
5. Способ получения хлорфторалкиловых эфиров, SU 1533624 A3, **1989**.
6. Process for preparing Hypofluorites and bis-hypofluorites, EP 0259817 A2, **1987**.
7. Method and image processing system for reconstruction of an image, EP 0269993 A2, **1991** (см. также Способ получения 2-бром-перфторэтилгипофторита, SU 1784040 A3, **1992**).

8. Process for the preparation of fluorooxy-fluorosulfonyl compounds by direct fluorination of fluoro-beta-sultones, EP 0384261 A1, **1990**.

9. Фторированные производные бисвинилоксиметана (варианты), полимеры и сополимеры на их основе, RU 2144044 C1, **1995**.

10. Process for the production of ethers, typically thf, US 6936727 B2, **2005**.

11. Production of perfluoro(alkyl vinyl ethers), US 5350497 A, **1994**.

12. Pat. US5616813, Vinyl ether compound, process for producing the same and copolymer containing the same, **1997**.

13. 1) Sulphonic acid derivatives of fluorocarbon vinyl ethers, and polymers thereof, GB 1034197 A, **1966**; 2) Novel Fluorinated Compounds, GB 2053902 A, **1980**.

14. Fluorocarbon ethers containing sulfonyl groups, US 3301893 A, **1967**.

15. Trichlorotrifluoropropylene oxide and process for producing the same, Pat. JP4666107, **2011**.

16. Preparation of sulfoncacid containing fluorocarbon vinyl ethers, US 3560568A, **1971**.

17. Process for producing fluorinated fluorosulfonylalkyl vinil ether, US 7005545 B2, **2006**.

18. Process for the preparation of (omega-fluorosulfonyl) haloaliphatic carboxylic acid fluorides, EP 0062430 A1, **1982**.

19. Fluorinated copolymers and cation exchange membrane and process for producing the same, GB 2051831 A, **1981**.