

УДК 542.06: 542.943-92: 543.612.3: 543.618: 547-31/-39: 543.632.559

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСУЛЬФОНИЛОКСАДИФТОРАЦЕТИЛФТОРИДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ПЕРФТОРАЛЛИЛФТОРСУЛЬФАТА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Чернявский Г.Г., Кулаченков С.А., Осетрова Л. В., Соколов Ю.П., Емельянов Г. А.

*Научно-исследовательский институт синтетического каучука
имени акад. С. В. Лебедева» (ФГБУ «НИИСК»)
198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1*

Аннотация: Описано получение с высоким (более 90 мольн. %) выходом фторсульфонилоксадифторацетилфторида ФСОАФ $\text{FSO}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ путем термического окисления перфтораллилфторсульфата АФС $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ молекулярным кислородом. Данные ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C и ^{19}F , а также ИК-исследование подтверждают строение полученного продукта ФСОАФ.

Ключевые слова: перфтораллилфторсульфат, фторированные полимеры.

При производстве компонентов современной техники для эксплуатации в экстремальных условиях требуются новые фторэластомеры и фторполимеры с более широким диапазоном рабочих температур по сравнению с результатами, достигнутым на настоящее время. Наиболее острой является задача производства бифункциональных фторорганических соединений – исходных реагентов для получения мономеров и сомономеров синтеза фторкаучуков (ФК), фторированных твердых полимеров (ФТП) - полимерных электролитов для водородной энергетики, содержащих функциональные группы, обеспечивающие возможность эффективной эксплуатации, а также структурирования и необходимого модифицирования синтезируемых продуктов.

Создание технологий синтеза бифункциональных фторорганических соединений, а также их производных, позволяет ликвидировать дефицит реагентов для получения современных термоморозоагрессивостойких каучуков и фторированных твердых полимеров (ФТП) - полимерных электролитов для водородной энергетики.

В начале 80-90х годов появились первые сообщения о синтезе и свойствах нового интересного продукта перфтораллилфторсульфата $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (АФС) [1-4.]

К 2011 году вышел большой обзор [5], где углубленно рассматривались различные аспекты реакционной способности нового синтона. Кроме вопросов собственно синтеза АФС, главный акцент в данной статье делается на его взаимодействии с нуклеофильными и радикальными реагентами, причем подчеркиваются как широкий спектр перспектив осуществления разнообразных превращений исходного продукта, так и возможность достижения высоких выходов целевых веществ при хорошей конверсии исходных.

К настоящему времени накоплен значительный материал об участии АФС и его производных также и в полимеризационных процессах с получением весьма интересных продуктов [6]. Однако в открытых источниках в значительно меньшей степени освещены процессы, связанные с оксигенацией перфтораллилфторсульфата. Так в патентах [7-8] речь идет о получении малонилдифторида в результате разложения окиси перфтораллилфторсульфата, получаемой при взаимодействии АФС с кислородом. Аналогичные вопросы более подробно изучены в работе [9].

Кратко процессы, отражающие свойства АФС при окислении кислородом показаны на схеме 1:

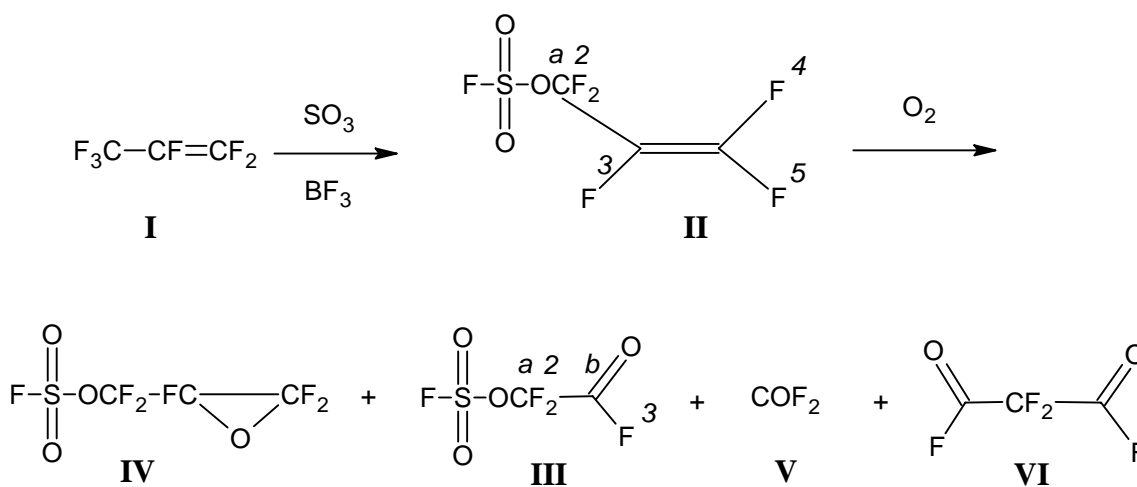


Схема 1. Процессы, отражающие свойства АФС при окислении кислородом.

При каталитическом сульфотриоксидировании гексафторпропена (I) образуется перфтораллилфторсульфат АФС $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (II) [1-4], который при окислении кислородом образует оксиран (IV), фторсульфонилоксиацетилфторид (III), карбонилфторид(V) и малонилдифторид FOCCF_2COF (VI) [7-9].

В результате оксигенации (II) получается смесь соединений (III), (V), (IV), (VI) и продуктов олигомеризации оксирана (IV). По мнению авторов работы [9], фторангидрид (III) может являться продуктом термического разложения оксирана (IV). В этой работе [9] процесс термического разложения соединения (IV) при воздействии различных

нуклеофильных агентов был подробно изучен, причем фторангидрид (III) среди продуктов реакции был идентифицирован спектрально, а его выход установлен как 0,5 мольных %. Температура кипения, плотность и другие физико-химические характеристики установлены не были.

В патенте [10] был достигнут существенно более высокий выход целевого продукта (более 90 мольных процента) но жесткие условия процесса (высокая температура (190-220°C), многократный избыток кислорода (до пятикратного) при наличии индукционного эффекта начала процесса делала его непригодным для безопасного промышленного масштабирования.

Для устранения вышеуказанных проблем, ограничивающих промышленное внедрение процесса, в настоящей работе нами была рассмотрена задача лабораторного исследования указанного процесса, представленного на схеме 1, для установления влияния температуры и ряда других факторов на ход этой реакции (см. таблицу 1).

Таблица 1. Влияние температуры на выход продуктов термического окисления молекулярным кислородом перфтораллилфторсульфата (II)^а.

Температура, °С	Выход, %			
	III	IV	олигомеры	Конверсия соединения (II), %
60-80 ^б	6	62	29	43
80-100 ^б	8	68	22	58
100-120 ^в	14	74	17	73
120-140 ^в	21	70	12	88
140-160 ^в	31	59	9	100
160-165 ^в	52	41	6	100
160-165 ^{гд}	96	2	2	100
170-175 ^{ге}	95	2	3	100

а – выход, % мольных в расчете на конвертированное соединение (II), при полуторном мольном избытке кислорода;

б – имеется индукционный период;

в – имеется незначительный индукционный период;

г – индукционный период практически отсутствует;

д – добавлено 3 мольных % дибромида гексафторпропилена.

е – добавлено 7 мольных % дибромида тетрафторэтилена.

Как видно из таблицы 1, для получения соединения (III) методом термического окисления кислородом оптимальной является температура 160-165°C при добавлении 0,03 мольных % дибромида гексафторпропилена.

Кроме температуры, важным фактором при разработке методики синтеза может быть выбор растворителя. Так высококипящие инертные растворители, такие как $C_3F_7OCF(CF_3)CF(CF_3)OC_3F_7$ (VII) или другие фтороксауглероды или фторуглероды (перфтордекалин, перфторциклогексан и др.), используются в процессах термического окисления с целью подавления цепных реакций и уменьшения возможного чрезмерного экзотермического эффекта. Однако при значительном индукционном периоде их применение может вести к неконтролируемому течению процесса. В результате осуществления реакции целевого получения ФСОАФ в течение 4 ч при 195-200°C было установлено, что с увеличением доли растворителя (VII) в шихте с 10 до 50% выход соединения (III) практически не возрастает, а индукционный период продолжает иметь место. Таким образом, от применения высококипящих инертных растворителей, таких как (VII) в данной реакции можно отказаться. Среди интересных моментов, которые были экспериментально опробованы, является возможность использования в реакционной смеси от 3 до 7 мольных процента дибромида тетрафторэтилена или гексафторпропилена, когда индукционный период при окислении практически не наблюдается, как это имеет место для двух последних случаев, показанных в таблице 1.

Экспериментальная часть

Перфтораллилфторсульфат АФС (II) получали по методике [4] с чистотой 95-97% (контролируя при очистке температуру кипения продукта в районе точки отбора основной фракции при ректификации 63,5-64,0°C), а также с помощью спектроскопии ЯМР ^{19}F и ГЖХ. Чистоту соединения (II) определяли при помощи ГЖХ на приборе ЛХМ-80. Условия хроматографического анализа соединения (II): колонка: 3000 x 3 мм, неподвижная фаза: 5% смеси перфторированных продуктов полимеризации окиси гексафторпропена общей формулы $CF_3(CF_2)_2O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COF$ на носителе Inerton AW-HMDS, (размер зерна 0.25-0.315 мм), детектор по теплопроводности, газ-носитель-гелий, скорость 40 см³/мин, температура термостата колонок 50°C, испарителя 100°C, детектора 100°C.

Структура полученного нами соединения (II) подтверждается данными ЯМР – спектров ^{19}F и ^{13}C . Спектр ЯМР ^{19}F соединения (II) содержит пять сложных мультиплетных сигналов от ядер F со сдвигами $\delta_1 +47.0$ т.д., $\delta_2 -73.2$ д.д.д., $\delta_3 -192.7$ д.д.т., $\delta_4 - 103.7$ д.д.т., $\delta_5 - 90.1$ д.д.т. и КССВ (Гц): 7.7 ($J_{1,2}=J_{2,1}$), 1.5 ($J_{1,3}=J_{3,1}$), 27.3 ($J_{2,4}=J_{4,2}$), 14.2 ($J_{2,3}=J_{3,2}$), 7.4

($J_{2,5}=J_{5,2}$), 118.1 ($J_{3,4}=J_{4,3}$, транс), 39.0 ($J_{3,5}=J_{5,3}$, цис), 44.5 ($J_{4,5}=J_{5,4}$, гем). Цифры, соответствующие номерам атомов, соответствуют обозначениям на схеме 1.

Сигналы от ядер ^{13}C соединения (II) – три мультиплета со сдвигами $\delta_a+118.0$ т.д.д.д.д., $\delta_b+120.8$ д.д.т.д.д., $\delta_c+155.1$ д.д.д.т.и КССВ (Гц): 277.8 т. ($J_{a,2}$), 31.0 д. ($J_{a,3}$), 7.6 д. ($J_{a,5}$), 6.2 д. ($J_{a,4}$), 1.3 д. ($J_{a,1}$); 241.7 д. ($J_{b,3}$), 44.0 д. ($J_{b,4}$), 39.3 т. ($J_{b,2}$), 25.5 д. ($J_{b,5}$), 1.2 д. ($J_{b,1}$); 297.1 д. ($J_{c,5}$), 294.7 д. ($J_{c,4}$), 38.4 ($J_{c,3}$), 2.4 т. ($J_{c,2}$), <0.5 д. ($J_{c,1}$).

Фторсульфонилоксиацетилфторид (III) получали в лабораторном реакторе с рубашкой вместимостью 0,75л, снабженном мешалкой. Процесс термического окисления проводили при примерно при полуторном (мольном) избытке окислителя и длительности взаимодействия 4 часа. Реактор, в котором был создан вакуум, наполнили смесью соединений (II) (230 г) и дибромида гексафторпропилена (9,3 г, 0,03м). После герметизации автоклава включили нагрев и перемешивание. При 160°C и работающей мешалке начали подачу 48 г (1,5 моль) кислорода с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 165°C .

По мере протекания процесса рост температуры снимается хладогентом, циркулирующим в рубашке аппарата. После подачи окислителя шихту выдерживали при 165°C 2 часа.

После охлаждения реактора до комнатной температуры и стравливания газообразных продуктов сырой продукт подвергли ректификации на лабораторной колонне с эффективностью 15-20 теоретических тарелок, отбирая фракции до 39, 39-41, 41-63, 63– 65°C . Более 90% (по массе) соединения (III) содержалось во фракции $39-41^\circ\text{C}$. Выход составил 182 г (93% мольн.).

Фторсульфонилоксиацетилфторид ФСОАФ $\text{FSO}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с резким запахом, $T_{\text{кип.}}39.4^\circ\text{C}$, $d_{40}^{20}=1.6279$. Найдено: S 16.3. Вычислено: S 16.35.

Структура полученного нами соединения (III) также подтверждается данными ЯМР ^{19}F и ^{13}C . Спектр ЯМР ^{19}F содержит три мультиплетных сигнала от ядер Fco сдвигами $\delta_1+50.01$ т.д., $\delta_2-77.53$ д.д., $\delta_3+15.76$ т.д. с КССВ (Гц) 7.25 ($J_{1,2}=J_{2,1}$), 2.90 ($J_{2,3}=J_{3,2}$), 0.70 ($J_{1,3}=J_{3,1}$).

Сигналы от ядер ^{13}C соединения (III) имеют химические сдвиги $\delta_a+111.7$ т.д.д. и $\delta_b+146.0$ д.т.д с КССВ (Гц) 289.35 ($J_{a,2}$), 94.80 ($J_{a,3}$), 1.45($J_{a,1}$), 372.85 ($J_{b,3}$), 44.55 ($J_{b,2}$), 1.45 ($J_{b,1}$). Цифры, соответствующие номерам атомов, соответствуют обозначениям на схеме 1.

Чистоту соединения (III) определяли при помощи ГЖХ на приборе ЛХМ-80, аналогично тому, как это выполнено для продукта II.

Спектры ^{13}C и ^{19}F соединений **II, III** регистрировали на спектрометре Bruker AM-500 (125.8 и 470.6 МГц соответственно) при комнатной температуре с CDCl_3 с добавлением гексафторбензола в качестве внутреннего стандарта.

ИК спектр ФСОАФ: $\text{C}=\text{O}$: 1980cm^{-1} ; $\text{S}=\text{O}$: 1486 cm^{-1}

Выводы

Описан эффективный способ получения с высоким выходом фтосульфонилоксиацетилфторида (ФСОАФ) $\text{FSO}_2\text{OCF}_2\text{COF}$, пригодный для масштабирования, в том числе промышленного.

Новый метод синтеза осуществлен путем термического окисления перфтораллилфторсульфата (АФС) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ молекулярным кислородом в присутствии от 3 до 7 мольных процентов дибромидов тетрафторэтилена или гексафторпропилена. Данный метод иллюстрирует особенности реакционного поведения перфторированных аллиловых эфиров при их взаимодействии с данным окислителем при различных температурах, как в присутствии инертных растворителей, так и без них. Выход продукта реакции ФСОАФ после ректификации составляет более 90% при чистоте получаемого продукта не менее 99,5% по данным ГЖХ. ЯМР спектроскопия ^{19}F и ^{13}C , а также метод ИК подтверждают строение целевого соединения. ФСОАФ представляет интерес как продукт, содержащий одновременно две функции – фторсульфатную и фторангидридную, что при последовательной или одновременной реализации их реакционной способности может иметь интересные синтетические перспективы при разработке фторорганических продуктов, в том числе для получения мономеров и полимеров, работающих при повышенных температурах и в условиях жестких воздействий (агрессивные химические среды, процессы происходящие при работе топливных элементов и других устройств водородной энергетики.)

Предложен эффективный способ получения с высоким выходом фтосульфонилоксиацетилфторида, пригодный для промышленной реализации.

Список литературы

1. England D.C. Perfluoroallyl fluorosulfate and its sultone polymers : patent USA 4206138 / DuPont; appl. **1980**.
2. Krespan C.G., England D.C. Perfluoroallyl fluorosulfate, a reactive new perfluoroallylating agent / J. Am. Chem. Soc. - **1981**. - Vol. 103. - P. 5598-5599.

3. Banks R.E. et al. Perfluoroallyl fluorosulphonate—Preliminary note / J. Fluorine Chem. - **1982**. - Vol. 20. - P. 133-134.
4. Рондарев Д.С. и др. Способ получения перфтораллилфторсульфата: патент 1766912 СССР, МКІ С07С 317/60; заявл. 27.12.1988; опубл. 23.06.1993, Бюл. №23.
5. Wlassics I. et al. Perfluoro Allyl Fluorosulfate (PAFS): A Versatile Building Block for New Fluoroallylic Compounds / Molecules. - **2011**. - Vol. 16, Iss. 8. - P. 6512-6540. - DOI: 10.3390/molecules16086512.
6. Способ получения перфтораллилфторсульфата : патент 2443719 Россия, МКІ С08F 214/00; заявл. 10.08.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. №6.
7. Патент Японии JPH01149749A, **1989**.
8. Патент Японии JPH01163173A, **1987**.
9. Лебедев Н.В. и др. / Журнал прикладной химии. - **2009**. - Т. 82, №3. - С. 455.
10. Способ получения перфтораллилфторсульфата : патент 2484081 Россия; опубл. 27.12.2012, Бюл. №36.