

文章编号:1674-2869(2015)12-0001-05

2,2,3,3-四氟丙基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基醚的合成工艺

杨海涛¹,曾天宇¹,舒 畅²,张志鹏²,奚 强^{2*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074

摘 要:以全氟丁基磺酰氟、2,2,3,3-四氟丙醇和 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醇为原料,经酯化和醚化两步反应合成了 2,2,3,3-四氟丙基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基醚。考察了两步反应投料比、反应温度和反应时间等条件对产物收率的影响。实验结果表明,酯化反应在反应温度 25 ℃,全氟丁基磺酰氟、四氟丙醇、氢氧化钾摩尔投料比为 1:3:1.3 条件下反应时间 16 h 最佳,中间产物全氟丁基磺酸 2,2,3,3-四氟丙酯收率达 92.3%;醚化反应在 75 ℃下反应 18 h,中间产物磺酸酯、七氟丁醇、碳酸钾摩尔投料比为 1:1.2:0.6 条件下最优,得到 2,2,3,3-四氟丙基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基醚,产物总收率 86.9%,纯度 98.6%以上,其结构经核磁共振氢谱、碳谱和氟谱表征确认。

关键词:全氟丁基磺酰氟;七氟丁醇;2,2,3,3-四氟丙基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基醚

中图分类号:0622.2

文献标识码:A

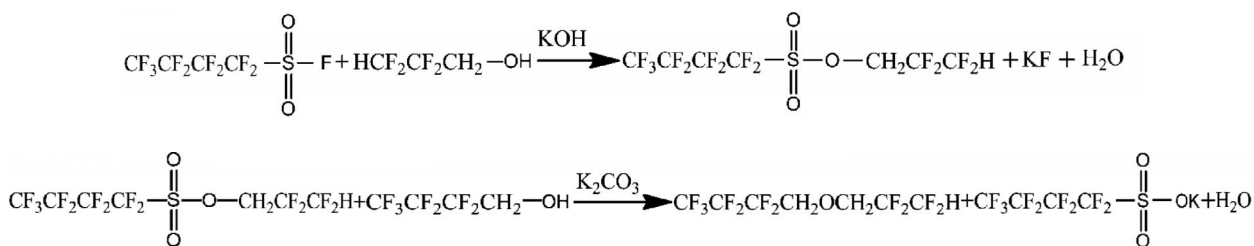
doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.12.001

0 引 言

氢氟醚是一种新型氯氟烃(CFCs)替代品,臭氧消耗潜值(ODP)为零,温室效应潜值(GWP)低,且大气停留时间很短,被认为是 CFCs 理想替代品之一。氢氟醚物化性能优良,且环境友好,在制冷、电子清洗等行业有着广阔的应用前景^[1-3],目前

国内还没有合成与应用的文献报道。

本实验参考相关文献[4-6],以全氟丁基磺酰氟、2,2,3,3-四氟丙醇和 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醇为原料,经酯化反应和醚化反应合成 2,2,3,3-四氟丙基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基醚。反应方程式如下:



1 实验部分

1.1 仪器及试剂

DF-101S 恒温磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司生产;2XZ 型旋片式真空泵,巩义市予华仪器有限公司生产;气相色谱仪,北京东西分析仪器有限公司生产。

全氟丁基磺酰氟、2,2,3,3-四氟丙醇、

2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醇,湖北恒新化工有限公司提供;丙酮为国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化钠和碳酸钾为天津福晨化学试剂厂生产。

1.2 全氟丁基磺酸四氟丙酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶上装温度计和球形冷凝管,称入 22.65 g(0.075 mol)全氟丁基磺酰氟和 29.7 g(0.225 mol) 2,2,3,3-四氟丙醇,加入 25 mL 蒸馏水,搅拌均匀;将 5.68 g(0.101 mol)氢氧化钾溶于

收稿时间:2015-09-21

作者简介:杨海涛(1988-),男,湖北安陆人,硕士研究生。研究方向:化工工艺。*通信联系人

12.6 g 水中,并滴加到上述反应液中,控制滴加速度使温度不超过 40 ℃,滴加完毕后,室温搅拌反应 16 h. 过滤除去不溶性盐,溶液静置分层,分液取下层有机相,水洗 15 mL×3 次,得中间产物 2,2,3,3-四氟丙基全氟丁基磺酸酯 25.95 g,收率 92.3%,气相纯度 99.6%.

1.3 四氟丙基七氟丁基醚合成

在 500 mL 的高压釜中,加入 200 mL 丙酮、56.42 g (0.15 mol) 中间产物、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醇 36 g (0.18 mol) 和 12.42 g (0.09 mol) 碳酸钾,密封,升温至 75 ℃,剧烈搅拌反应 18 h,结束后冷却降温,反应液蒸馏回收丙酮,后精馏,收集 128~132 ℃ 馏分,得产物 20.25 g,收率 94.2%,气相纯度 98.7%.

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钾用量对磺酸酯收率的影响

水做溶剂,全氟丁基磺酰氟、四氟丙醇投料摩尔比为 1:3,室温反应 16 h. 考察 KOH 用量对磺酸酯收率的影响.

由图 1 所示,磺酸酯的收率随 KOH 用量的增加而增大,在 1.2~1.5 之间达到最大值. 当 KOH 用量超过 1.8 时,磺酸酯的收率降低,可能是由于 KOH 量过大,导致全氟丁基磺酰氟水解,故而收率降低. 由此可见,KOH 最佳用量为 1.3.

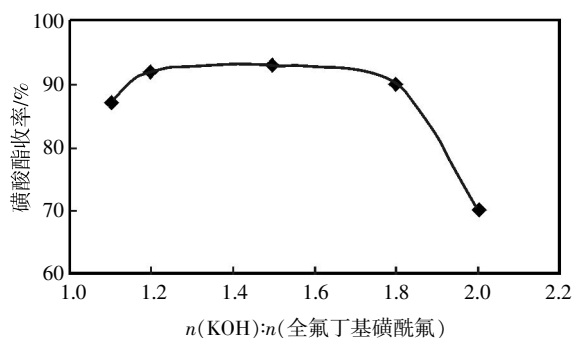


图 1 KOH 用量对磺酸酯收率的影响

Fig.1 Effect of KOH dosage on yield of products

2.2 反应物摩尔比用量对磺酸酯收率的影响

水做溶剂,保持 KOH 的用量不变,室温反应 16 h. 改变反应物摩尔比用量,考察其对磺酸酯收率的影响.

由图 2 可知,磺酸酯收率随反应物摩尔比用量增加而增大;当反应物用量摩尔比超过 3 时,磺酸酯的收率随之下降,可能是由于全氟丁基磺酰氟的浓度下降,反应速率降低,而反应温度和反应时间不变,故磺酸酯的收率下降. 后期延长反应时

间,磺酸酯收率上升. 由此可见,反应物摩尔比最佳用量为 2.5.

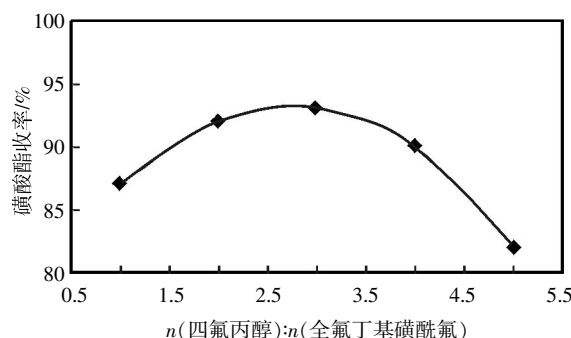


图 2 反应物摩尔比对收率的影响

Fig.2 Effect of molar proportion of reactant on yield of products

2.3 反应温度对磺酸酯收率的影响

水做溶剂,全氟丁基磺酰氟、四氟丙醇、氢氧化钾投料摩尔比为 1:3:1.3,反应 16 h. 变化反应温度,考察反应温度对磺酸酯收率的影响.

见图 3 可知,磺酸酯收率随温度上升而增加;当温度超过 40 ℃ 时,磺酸酯的收率下降,可能由于温度升高,全氟丁基磺酰氟水解速率增加,故磺酸酯收率降低. 由此可知,反应最适宜温度为 25 ℃.

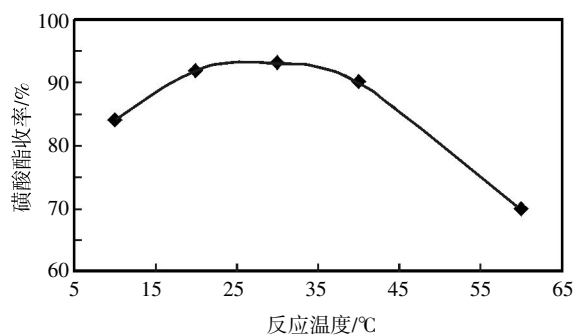


图 3 反应温度对收率的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on yield of products

2.4 反应时间对磺酸酯收率的影响

水做溶剂,全氟丁基磺酰氟、四氟丙醇、氢氧化钾投料摩尔比为 1:3:1.3,30 ℃ 反应. 考察反应时间对磺酸酯收率的影响.

如图 4 所示,磺酸酯的收率随反应时间的增加而增加;当反应时间超过 16 h 时,磺酸酯收率几乎保持不变,此时反应进行完全. 由此可见,反应最佳时间为 16 h.

2.5 碳酸钾用量对氟醚收率的影响

丙酮做溶剂,磺酸酯、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醇投料摩尔比为 1:1,75 ℃ 反应 18 h. 改变 K_2CO_3 用量,考察其对氟醚收率的影响.

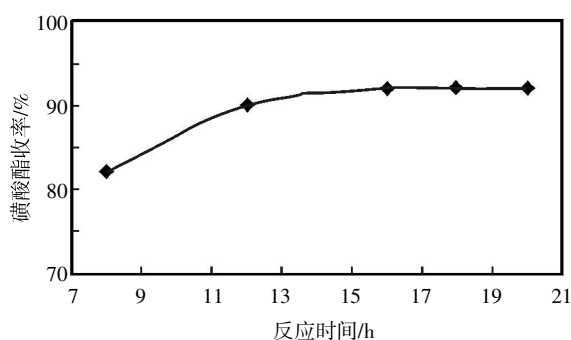
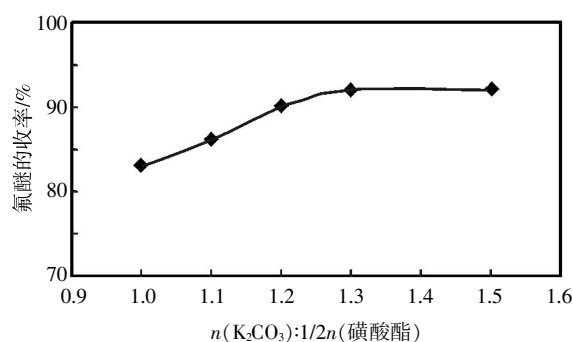


图 4 反应时间对收率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on yield of products

由图 5 可见,氟醚收率随 K_2CO_3 用量的增加而增加;当 K_2CO_3 用量超过 1.3 时,氟醚收率几乎保持不变,氟醚收率最大.由此可见, K_2CO_3 最佳用量为 1.3.

图 5 K_2CO_3 用量对氟醚收率的影响Fig.5 Effect of K_2CO_3 dosage on yield of products

2.6 反应物摩尔比用量对氟醚收率的影响

丙酮做溶剂,保持 K_2CO_3 用量不变,75 °C 反应 18 h. 改变反应物摩尔比用量,考察其对氟醚收率的影响.

图 6 可知,氟醚收率随反应物摩尔比用量的增加而增加;当其用量超过 1.3 时,氟醚收率几乎保持不变.由此可见,反应物摩尔比用量为 1.3 时,氟醚收率最大.

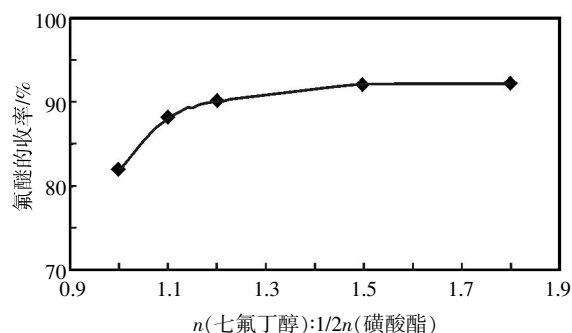


图 6 反应物摩尔比用量对收率的影响

Fig.6 Effect of molar proportion of reactant on yield of products

2.7 反应时间对氟醚收率的影响

丙酮做溶剂,磺酸酯、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醇、碳酸钾投料摩尔比为 1:1:0.6,75 °C 反应. 考虑反应时间对氟醚收率的影响.

由图 7 可知,产物氟醚收率随反应时间的增加而增加;当反应时间超过 18 h 时,氟醚收率几乎保持不变,此时反应进行完全. 由此可见,反应时间为 18 h 时,氟醚的收率最大.

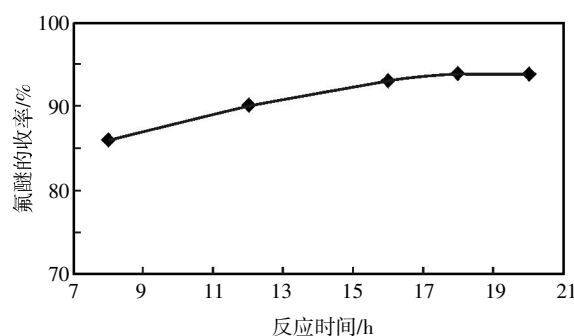
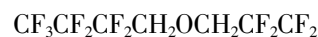
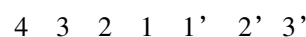


图 7 反应时间对收率的影响

Fig.7 Effect of reaction time on yield of products

2.8 产物四氟丙基七氟丁基醚的表征

将产物各位碳进行编号如下:



1H NMR 中 7.265 溶剂氘仿峰, 5.894 (H, — CF_2H)3' 号碳原子上单个氢原子峰, 4.038 (4H, — $C_2H_2OC_2H_2$ —)1 号和 1' 号碳原子上四个氢原子峰, 见图 8.

^{13}C NMR 从左到右八个主峰分别为 — CF_3 , 4 号碳原子峰; — CF_2H , 3' 号碳原子峰; — CF_2 —, 3 号碳原子峰; — CF_2 —, 2 号碳原子峰; — CH_2 —, 1 号碳原子峰; — CH_2 —, 2' 号碳原子峰; 最高峰为溶剂氘仿峰; — CH_2 —, 1' 号碳原子峰, 见图 9.

^{19}F NMR 从左到右五个主峰分别为 — CF_3 , 4 号碳原子上三个氟原子的峰; — CF_2 —, 3 号碳原子上两个氟原子的峰; — CF_2 —, 2 号碳原子上两个氟原子的峰; — CF_2 —, 2' 号碳原子上两个氟原子的峰; — CF_2H , 3' 号碳原子上两个氟原子的峰, 见图 10.

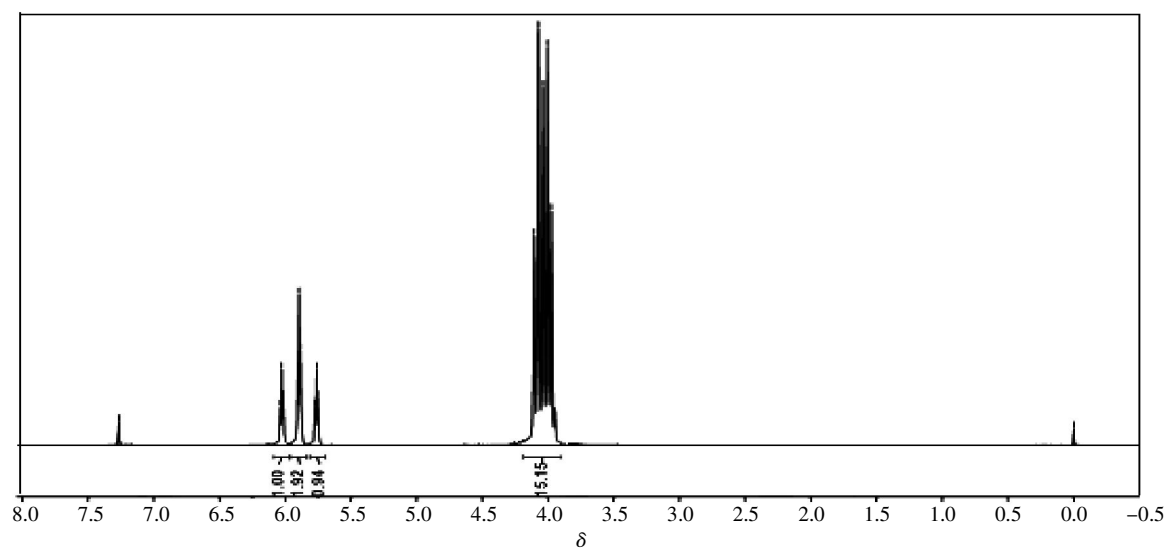


图 8 最终产物氢谱

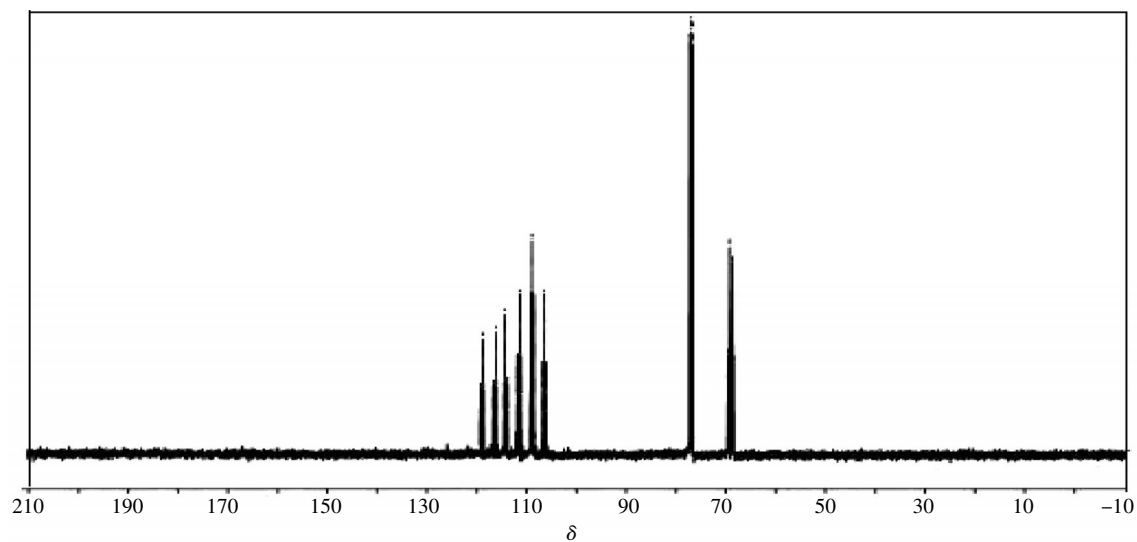
Fig.8 ^1H -NMR of the final products

图 9 最终产物碳谱

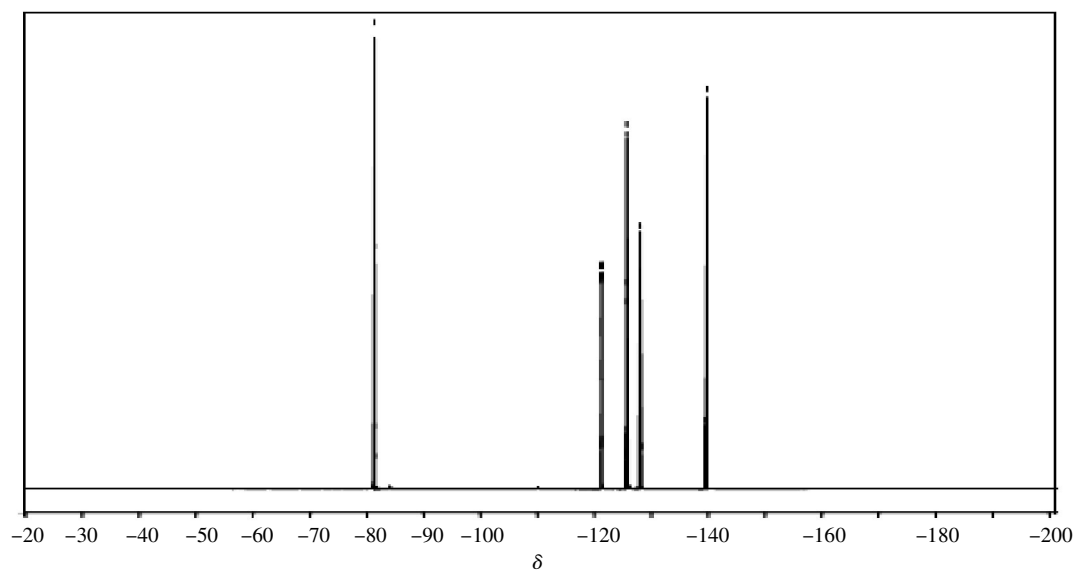
Fig.9 ^{13}C -NMR of the final products

图 10 最终产物氟谱

Fig.10 ^{19}F -NMR of the final products

3 结 语

以全氟丁基磺酰氟、2,2,3,3-四氟丙醇和2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醇为原料,经酯化反应和醚化反应合成2,2,3,3-四氟丙基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基醚,并确立了最佳反应条件:酯化反应在反应温度 25 ℃,全氟丁基磺酰氟、四氟丙醇、氢氧化钾投料摩尔比为 1:3:1.3 的条件下反应时间 16 h 最佳;醚化反应在反应温度 75 ℃,磺酸酯、七氟丁醇、碳酸钾投料摩尔比为 1:1.2:0.6 的条件下反应 18 h,反应液经纯化分离,得到2,2,3,3-四氟丙基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基醚,产物总产率可达 86.9%。该合成工艺,操作简单,产物容易纯化,收率较高,具有一定的工业化价值。

参考文献:

- [1] 王鑫,史琳,朱明善.日本氢氟醚类制冷剂、发泡剂和清洗剂的研究进展[J].化工进展,2003,22(12):1274-1277.
WANG Xin, SHI Lin, ZHU Ming-shan. Research on refrigerants, blowing agents and cleaning solvents of

hydrofluoroether in Japan [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(12): 1274-1277. (in Chinese)

- [2] 耿为利,王宗令,雷志刚.氢氟醚合成进展[J].化工生产与技术,2012,19(1):4-6.
GENG Wei-li, WANG Zong-ling, LEI Zhi-gang. Synthesis progress of hydrofluoroethers [J]. Chemical Production and Technology, 2012, 19(1): 4-6. (in Chinese)
- [3] ORKIN V L, VILLENAVE E, HUIE R E, et al. Atmospheric lifetimes and global warming potentials of hydrofluoroethers: 65 Reactivity toward OH, UV Spectra, and IR absorption cross sections [J]. J Phys Chem A, 1999, 103(48): 9770-9779.
- [4] BEHR F E, CHEBURKOV Y. Process for preparing hydrofluoroethers: WO, 9937598 [P]. 1999-07-29.
- [5] FLYNN R M, COSTELLO M G, BULINSKI M J. Methods of using hydrofluoroethers as heat transfer fluids: WO, 2011053628 [P]. 2011-05-05.
- [6] FONTANA G, GALIMBERTI M, NAVARRINI W. Process for preparing hydrofluoroethers: EP, 1462434 [P]. 2004-09-29.

Synthesis of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl ether

YANG Hai-tao¹, ZENG Tian-yu¹, SHU Chang², ZHANG Zhi-peng², XI Qiang²

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The 2,2,3,3-tetrafluoropropyl 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl ether was synthesized through two reactions of esterification and etherification, using nonfluorobutanesulfonyl fluoride, 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol and 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butanol as the raw materials. The effects of proportion of reactant, temperature and time of reaction on the yield of product were investigated. The yield of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl nonafluoro-1-butanefluorobutyl ether reaches 92.3% at the molar ratio of nonfluorobutanesulfonyl fluoride, 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol to 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-1-butanol of 1:3:1.3, reaction time of 16 h and reaction temperature of 25 ℃. The yield of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl ether is 86.4% with purity more than 98.6% at the molar ratio of intermediate, 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl ether to potash of 1:1.2:0.6, reaction time of 18 h and reaction temperature of 75 ℃. The structure of the product was confirmed by nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum, nuclear magnetic resonance carbon spectrum and nuclear magnetic resonance fluorine spectrum.

Keywords: nonfluorobutanesulfonyl fluoride; 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol; 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butanol

本文编辑:张 瑞