

六氟丙烯二聚反应的新催化剂研究

鲁丹,董其宝,王虎,王浦澄,白如科

(中国科学技术大学高分子科学与工程系,安徽合肥 230026)

摘要:以溴化亚铜/2,2'-联吡啶配合物为催化剂,以乙腈为溶剂,研究了六氟丙烯的齐聚反应.产物结构通过核磁共振氟谱进行了表征.同时,考察了催化剂用量、反应温度及反应时间对齐聚反应的影响.实验结果显示,在室温下,该催化剂能高效、高选择性地催化六氟丙烯进行二聚反应,生成了反式结构的六氟丙烯二聚体.与已有的催化剂相比,溴化亚铜/2,2'-联吡啶配合物为催化剂不仅具有高活性、高选择性及对环境友好的优点,而且还能使反应在室温下进行,有利于节能、降低生产成本.

关键词:六氟丙烯;齐聚;溴化亚铜/2,2'-联吡啶

中图分类号:O632.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2011.10.003

Investigation of a new catalyst for dimerization of hexafluoropropylene

LU Dan, DONG Qibao, WANG Hu, WANG Pucheng, BAI Ruke

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The dimerization of hexafluoropropylene was investigated using the coordination complex (copper(I) bromide/2,2'-bipyridyl) as a catalyst and acetonitrile as solvent. The influences of the catalyst concentration, reaction temperature and time were also examined. The experimental results demonstrate that, at room temperature the catalyst can effectively catalyze the dimerization of hexafluoropropylene and one of the dimers ((E)-1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluoromethyl)pent-2-ene) is selectively produced when the concentration of the catalyst is low. Compared the other conventional catalysts such as alkali metal fluoride and alkali metal cyanide, this catalyst has more advantages, such as high activity, high selectivity and environmental friendliness. Moreover, the reaction can be performed at room temperature, which saves energy and brings down production cost.

Key words: hexafluoropropylene; oligomerization; copper(I) bromide, 2,2'-bipyridyl

0 引言

六氟丙烯二聚体(HFPD)是由六氟丙烯调聚制的,通常包含3种异构体I(a),I(b),II^[1](图1).根据其不同的结构,既可以作为具有良好热稳定性

和化学稳定性的溶剂,也可以作为反应性中间体来制备各种单体、表面活性剂、织物处理剂、纸张处理剂等其他材料^[2].同时HFPD中不含氯,因而不会对大气臭氧层造成破坏,双键的存在又使其在大气中的寿命比饱和全氟烷烃短,这使得HFPD在很多

收稿日期:2011-04-08;修回日期:2011-05-31

基金项目:国家自然科学基金(20974104)资助.

作者简介:鲁丹,男,1982年生,硕士.研究方向:氟烯烃可控聚合. E-mail: lxd2002@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:白如科,教授. E-mail: bairk@ustc.edu.cn

方面能替代氟氯烷烃^[3]. I (a)和 I (b)为顺反异构体,其双键活性较低,热和化学稳定性较好,毒性较低,可直接作为发泡剂、灭火剂等终端产品使用,并在一定条件下可以异构化为 II^[4]. II 的毒性较大,一般不直接使用,但其双键活性较大,能与众多试剂发生亲核加成反应,被广泛用于含氟表面活性剂的制备^[5]. 自从美国 3M 公司在 1951 年推出第一个含氟表面活性剂以来,氟碳表面活性剂已有 50 多年的历史. 以六氟丙烯齐聚物衍生出的含氟表面活性剂,由于其憎水的全氟碳链高度支化,因此与一般的直链全氟表面活性剂相比,增添了一些特殊的物理性能,目前正越来越受关注^[6].

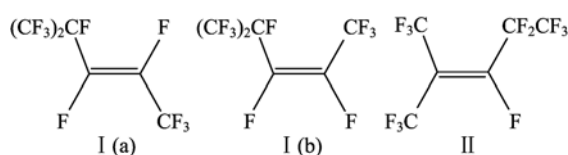


图 1 3 种六氟丙烯二聚体的异构体

Fig. 1 Three isomers of hexafluoropropylene dimers

六氟丙烯二聚体的制备方法通常有 2 种:一种是气相法^[7-9],另一种是液相法. 气相法通常将 KF 等固体催化剂装于管式反应器中,让气态的六氟丙烯通过催化剂层进行反应,需要较高的反应温度,往往在 250 °C 以上. 液相法通常将催化剂及添加剂溶于极性非质子溶剂中,然后通入六氟丙烯进行反应. 液相法的第一篇专利公开于 1959 年^[10],与气相法相比,液相法反应条件温和,生成的六氟丙烯二聚体不溶于溶剂,很容易分离. 液相法常用的溶剂有乙腈、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO) 等. 常用的催化剂的种类很多,包括金属氟(卤)化物和金属氢氟化物^[10]、季铵盐^[10]、含氟胺类^[11]、氰化物、氰酸盐和硫代氰酸盐^[12] 等. 但这些催化剂都存在着一些缺点:一方面,金属氟化物、金属氢氟化物类催化剂容易吸水而降低催化效率;另一方面,其难溶于乙腈,使得齐聚反应需要在较高的温度、较高的压力、较大的催化剂浓度下进行^[10],只有加入价格昂贵的冠醚作为助催化剂时^[13],才能使反应在温和的条件下进行. 其他金属卤化物或季铵盐用作催化剂时,也存在同样的缺陷^[10]. 而以氰化物类作为催化剂,虽然能在较低的温度下(50~60 °C)发生齐聚反应,但该类催化剂容易生成剧毒物质,对环境安全构成巨大威胁,且用量占体系的比重较大. 寻找新的高效且环境友好的催化剂,使六氟

丙烯二聚反应在较低温度下进行,不仅对于节能,而且对于环境安全都具有重要的意义.

自从 Natta 和 Ziegler 发现配位聚合以后,多种过渡金属被广泛用于烯烃的配位聚合. 相比于传统的烯烃聚合方法,配位聚合的反应条件更加温和. 这为氟烯烃的二聚或多聚提供了一个思路. 与普通烯烃不同,氟烯烃具有亲电特性,低价过渡金属更容易与其配位. Stone^[14]在 1960 年报道了氟烯烃与零价镍、钨、铂络合物的配位反应,制备了氟烯烃和这些过渡金属的配位络合物. 黄耀曾等^[15-16]用二芳烃铬(0)作为催化体系成功制备了六氟丙烯、全氟丁炔等的(齐)聚合物. 然而,以苯类作为溶剂,用该催化剂催化六氟丙烯齐聚反应,产物相对比较复杂,二聚体和三聚体之间的比在 2.5 : 1~3 : 1 之间,二聚体中包含 20% 左右的 II 构型.

在本文中,我们用溴化亚铜/2, 2'-联吡啶作为新的催化剂,研究了六氟丙烯的齐聚反应. 实验结果表明,利用该催化剂,在室温下成功地实现了六氟丙烯的二聚,合成了六氟丙烯的二聚物.

1 实验

1.1 试剂与仪器

乙腈,化学纯,购于上海国药集团,使用前用氯化钙回流提纯. 2, 2'-联吡啶 (bpy),分析纯,上海国药集团. 溴化亚铜自制. 核磁谱仪采用 Bruker DPX-400 核磁仪,共振频率 400 MHz. 核磁谱测定以氘代氯仿作为溶剂. 质谱仪 GCT 购自英国质谱公司.

1.2 六氟丙烯二聚体的合成

向高压釜中加入一定量的溴化亚铜/2, 2'-联吡啶及乙腈,用氩气鼓泡 3 min,冷冻,再抽真空/通氮气循环 3 次后,导入所需量的六氟丙烯气体. 在设定温度下反应一定时间后将反应停止,排空六氟丙烯,用分液漏斗分离出下层无色产物. 所有实验中溴化亚铜和联吡啶的比例都为 1 : 2. 除了节 2.2 中催化剂浓度为 8.4% 的齐聚反应中所用乙腈为 15 mL,其余都为 3 mL.

2 结果和讨论

2.1 齐聚反应及产物表征

溴化亚铜和联吡啶的络合物是原子转移自由基聚合 (ATRP) 常用的一种催化剂,它能与一些卤代烃发生可逆的氧化还原反应,容易失去电子生成 2 价铜. 而由于氟的强吸电子特性,使得氟烯烃有较大

的吸电子特性,因而推测氟烯烃与联吡啶络合下的溴化亚铜会有较强的相互作用,从而活化氟烯烃的双键.实验结果表明,以乙腈为溶剂,六氟丙烯在 CuBr/bpy 这一催化体系作用下,发生齐聚反应,生成了二聚体.在低浓度下二聚体构象以 I (a) 为主.图 3 给出了齐聚物的氟谱.

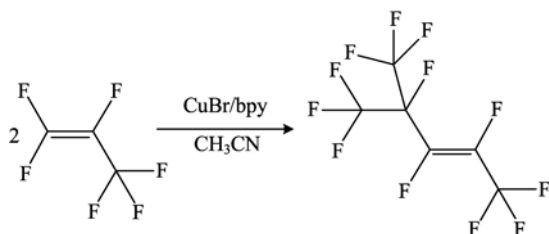


图 2 六氟丙烯二聚反应

Fig. 2 Dimerization of hexafluoropropylene

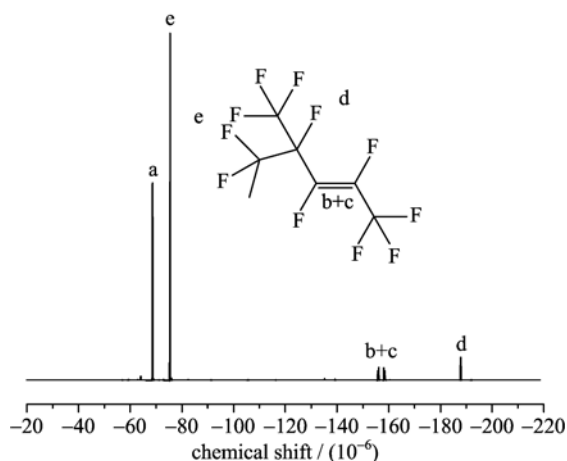


图 3 六氟丙烯二聚体的氟谱

Fig. 3 ^{19}F NMR of hexafluoropropylene dimer

在图 3 中, -68.7 处的峰(a)属于与双键相连的 $-\text{CF}_3$ 的化学位移, -75.4 处的峰(e)为与 CF 相连的 $-\text{CF}_3$, 而 $-\text{CF}$ 基团上氟的信号出现在 -187.8 处(e). 双键上的氟信号(b+c)在 -156.0 和 -158.1 处, 这表明得到的二聚体是反式结构, 因为顺式双键上氟的化学位移在 -135.2 和 -139.2 附近. 六氟丙烯二聚体的化学位移与李天和^[17]报道的吻合. 从核磁谱图上可以看出, 二聚体以 I (a) 构型为主, I (b) 的含量几乎可以忽略. 同时也可以看出没有 II 构型的产物, 因为氟谱上不存在相对应的峰. 为了进一步确认化合物为六氟丙烯二聚体, 我们还做了质谱分析(MS), 分子峰(M^+ , 300)^[15]进一步证实为六氟丙烯二聚体.

2.2 催化剂用量对二聚体产率的影响

我们首先研究了在室温(20°C)条件下, 不同催

化剂用量对六氟丙烯二聚体产率的影响. 表 1 给出了不同催化剂用量下的二聚体产率. 从表 1 可以看出, 随着催化剂用量的增加, 六氟丙烯二聚体产率也随之增加. 对比试验 2 和 3, 可以看出, 0.1 g CuBr 即摩尔分数 0.59% 的催化剂含量就己能高效催化六氟丙烯二聚反应. 与其他催化体系相比, 较大程度地减少了催化剂的用量.

表 1 催化剂用量对六氟丙烯二聚体产率的影响

Tab. 1 The yields of hexafluoropropylene dimer under different concentrations of the catalyst

试验编号	六氟丙烯 /g	溴化亚铜 /g	温度 / $^\circ\text{C}$	时间 /h	产率 /%
1	16.7	0.05	20	1.5	68.4
2	17.8	0.1	20	1.5	83.1
3	17.1	0.15	20	1.5	87.2

不过, 在高催化剂用量的条件下, 齐聚反应不仅生成 I 构型, 还同时容易生成 II 构型. 图 4 给出了催化剂含量为 8.4% 条件下产物的氟谱. 从图 4 可以看出, 在高浓度催化剂条件下产物相对比较复杂, 主要产物包括六氟丙烯二聚体 I (a) 和 II. 化学位移在 -57.0 , -59.4 (i+j), -82.5 (f), -97.0 (h), -116.3 (g) 处的峰为六氟丙烯二聚体顺式构型的特征峰^[17].

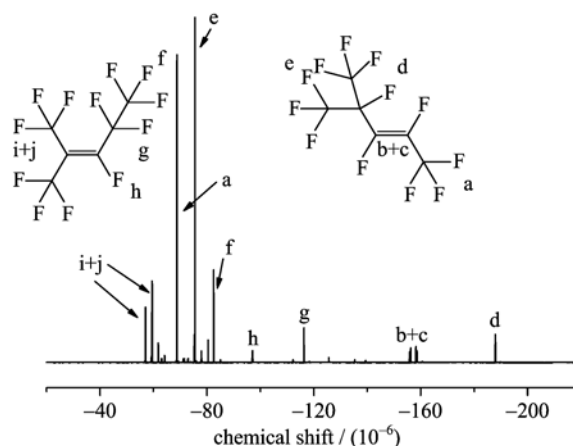


图 4 高催化剂含量下六氟丙烯二聚体的氟谱

Fig. 4 ^{19}F NMR of hexafluoropropylene dimer under high concentration of the catalyst

2.3 反应温度对六氟丙烯二聚体产率的影响

为了确定六氟丙烯二聚反应的最佳温度范围, 我们研究了温度对六氟丙烯二聚体产率的影响. 表 2 给出了不同温度下的实验结果. 从表 2 可以看出, 随着温度的增加, 二聚速率也随之增加, 符合一般规律. 从试验 3 和 4 的结果看出, 室温是最为适宜的反

应温度. 随着温度继续增加, 反应速率常数会增大, 反应速率随之增加; 但另一方面, 温度升高会导致六氟丙烯在液相中的浓度降低, 从而会降低反应速率. 因此, 当反应温度从 20 °C 升至 55 °C 时, 反应速率增加甚少.

表 2 反应温度对六氟丙烯二聚体产率的影响

Tab. 2 The yields of hexafluoropropylene dimer under different temperatures

试验编号	六氟丙烯 /g	溴化亚铜 /g	温度 /°C	时间 /h	产率 /%
1	17.1	0.1	0	1.5	46.0
2	17.3	0.1	10	1.5	68.2
3	17.8	0.1	20	1.5	83.1
4	18.0	0.1	55	1.5	84.5

2.4 反应时间对六氟丙烯二聚体产率的影响

为了进一步观察该催化体系在较低温度下的表现, 我们研究了 0 °C 和相同催化剂用量下, 不同反应时间对六氟丙烯二聚体产率的影响. 表 3 给出了不同时间下六氟丙烯二聚体的产率. 从表 3 可以看出, 随着反应时间的增加, 六氟丙烯二聚体产率增加. 反应 5 h 后, 二聚体产率将近 90%. 这说明该催化体系在低温下也有较快的反应速度.

表 3 0 °C 下反应时间对六氟丙烯二聚体产率的影响

Tab. 3 The yields of hexafluoropropylene dimer under different time at 0 °C

试验编号	六氟丙烯 /g	溴化亚铜 /g	温度 /°C	时间 /h	产率 /%
1	17.1	0.1	0	1.5	46.0
2	17.2	0.1	0	2.5	56.8
3	17.4	0.1	0	5	88.8

2.5 催化原理的初步探究

为了证实六氟丙烯的二聚反应不是由 Br^- 引发的阴离子反应, 我们研究了四丁基溴化铵存在下六氟丙烯的二聚反应, 同时也研究了 CuBr_2/bpy 对六氟丙烯二聚的催化作用, 其中 CuBr_2 与 bpy 物质的量之比为 1 : 2. 结果见表 4. 虽然溴离子 (Br^-) 在 100 °C 可以引发六氟丙烯的二聚反应, 但在低温下并不能引发六氟丙烯二聚反应. 六氟丙烯在 CuBr_2/bpy (1% 摩尔分数) 的存在下, 分别于 20 °C 反应 3 h、50 °C 反应 12 h, 其结果表明 2 价铜对六氟丙烯齐聚反应没有催化作用. 然而, 当用 CuBr_2/bpy (1%) 和 0 价铜作为催化剂时, 虽然在 20 °C 下反应 3 h 没有明显的反应发生, 但在 50 °C 下反应 12 h, 却得到了 67.6% 的产物. 这是由于在较高温下, 2 价铜和 0

价铜发生歧化反应生成了 1 价铜. 这一结果表明, 溴化亚铜的络合物是六氟丙烯二聚反应的有效催化剂. 聚合反应可能是通过配位方式进行的, 这与前人用低价重金属催化六氟丙烯二聚反应或生成氟烯烃的金属络合物是一致的^[14-15]. 六氟丙烯是缺电子单体, 它更容易与低价金属发生相互作用, 这在能量上是有利的. 不过, 六氟丙烯二聚反应的具体机理目前还不甚清楚, 有待进一步探索.

表 4 引发体系对六氟丙烯二聚反应的影响

Tab. 4 The yields of hexafluoropropylene dimer under different catalysts

试验编号	引发体系	六氟丙烯 /g	温度 /°C	时间 /h	产率 /%
1	四丁基溴化铵 (1%)	17.3	20	3	0
2	CuBr_2/bpy (1%)	17.1	20 50	3 12	— 0
3	CuBr_2/bpy (1%) + Cu	17.5	20 50	3 12	— 67.6

3 结论

本文以溴化亚铜/2, 2'-联吡啶络合物为催化剂, 研究了六氟丙烯的二聚反应. 实验结果表明, 该催化剂在室温下, 能高效和高选择性地催化六氟丙烯二聚反应, 生成了反式结构的六氟丙烯二聚体. 同时, 考察了反应温度、催化剂用量等因素的影响. 与已有的催化剂相比, 其具有反应温度低、催化剂选择性高、毒性小及用量少等优点, 有利于节能和环境保护, 这对于工业生产具有重要的意义.

参考文献 (References)

- [1] Lei Zhigang, Song Qingbao, Geng Weili, et al. Synthesis of hexafluoropropene dimmers and development of its downstream product[J]. Chemical Production and Technology, 2009, 16(3): 9-12. 雷志刚, 宋庆宝, 耿为利, 等. 六氟丙烯二聚体的合成及下游产品的开发[J]. 化工生产与技术, 2009, 16(3): 9-12.
- [2] 陆雯, 姜斌, 黄学真, 等. 六氟丙烯齐聚物的结构及应用 (I) [J]. 有机氟工业, 2005, 1: 20-22.
- [3] Burgkirchen A G, Garching K W. Process for the preparation of hexafluoropropene dimers having a high proportion of perfluoro-(4-methyl-2-pentene): US, 5387728 [P]. 1995-02-07.
- [4] Ozawa M, Komatsu T, Matsuoka K. Process of isomerizing oligomers of hexafluoropropene: US,

- 4093670 [P]. 1978-06-06.
- [5] Xu Jinhe, Chen Zhijun, Zhang Weibiao. Dimer of hexafluoropropene and its derivatives [J]. *Organofluorine Industry*, 2007, 3: 29-32.
徐金和, 陈志军, 张巍彪. 六氟丙烯二聚体及其衍生物 [J]. *有机氟工业*, 2007, 3: 29-32.
- [6] 曾毓华. 氟碳表面活性剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 158-247.
- [7] Dresdner R D, Tlumac F N, Young J A. Alkali fluorides as catalysts in reactions involving unsaturated fluorocarbons [J]. *J Org Chem*, 1965, 30: 3 524-3 527.
- [8] Hamburg L G A, Elma R F S. Method for the production of perfluoro-2-methylpentene-2: US, 4377717 [P]. 1983-03-22.
- [9] Takatsuki Y O, Settsu T T. Process for preparing hexafluoropropene oligomers: US, 4296265 [P]. 1981-10-20.
- [10] Brehm W J, Bremer K G, Eleuterio H S, et al. Internally unsaturated perfluoroolefins and preparation thereof: US, 2918501 [P]. 1959-12-22.
- [11] Neuenhain T M. Process for preparing oligomers of hexafluoropropene: US, 3917724 [P]. 1975-11-04.
- [12] Prokop R A, Minn S P. Preparation of Hexafluoropropene oligomers: US, 5254774 [P]. 1993-10-19.
- [13] Kamifukuoka M O, Saitama T K, Kawagoe K M. Process for preparing oligomers of hexafluoropropene: US, 4042638 [P]. 1977-08-16.
- [14] Stone F G A. The role of fluorocarbons in oxidative addition and elimination reactions [J]. *Pure and appl Chem*, 1972, 30: 551-573.
- [15] Huang Y Z, Li J S, Zhou J Q, et al. π -Bis(benzene) chromium (0)-catalyzed oligomerization of prefluoropropylene [J]. *J Organometal Chem*, 1981, 205: 185-191.
- [16] Huang Y Z, Tao W T, Chen J H, et al. Π -Bis(benzene)chromium(O) catalyzed cooligomerization of prefluoropropylene and prefluorobut-2-yne [J]. *Gaofenzi Tongxun*, 1981, 2: 130.
- [17] 李大和. 用核磁共振方法研究六氟丙烯齐聚物及其反应特性 [J]. *有机氟工业*, 1998, 1: 5-13.

(上接第 861 页)

- Pigments*, 2005, 66: 123-128.
- [22] Li Li, Liu Shuangxi, Zhu Tan. Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22: 1 273-1 280.
- [23] Cao Jie, Zhu Yongchun, Shi Liang, et al. Double-shelled Mn_2O_3 hollow spheres and their application in water treatment [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 8: 1 172-1 176.
- [24] Yu Kai, Yang Shaogui, He Huan, et al. Visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B over $NaBiO_3$: Pathways and mechanism [J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 10 024-10 032.
- [25] Shi Taihong, Wen Yinghong, Ma Chunyu, et al. Adsorption Characteristics of Phenol and Reactive Dyes from Aqueous Solution onto Ordered Mesoporous Carbons Prepared via a Template Synthesis Route [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2009, 27: 643-660.