

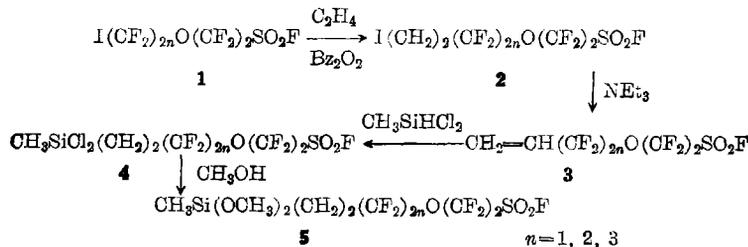
ω-(2'-甲基二氟硅乙基)-3-氧杂多氟烷基磺酰氟 和 ω-(2'-甲基二甲氧基硅乙基)-3-氧杂多氟烷 基磺酰氟的合成与聚合

陈立佛* 王均环 胡昌明

(中国科学院上海有机化学研究所)

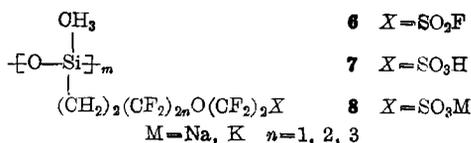
长链含氟烷基磺酸盐作为表面活性剂已有不少报道^[1~3], ω-三甲基硅取代的烷基磺酸盐作为表面活性剂也已有报道^[8]. 本文报道新的氟硅磺酸衍生物 **4**, **5**, 该类化合物可以水解聚合成以有机硅为主链的含氟聚磺酸盐表面活性剂, 也可以和含羟基的载体如玻璃粉等化学键合而附着在载体上, 然后水解磺酰氟基团成磺酸或磺酸盐. 该类表面活性剂具有较好的溶解度和低表面张力.

我们以 ω-碘-3-氧杂全氟烷基磺酰氟(**1**)^[4]为原料, 与乙烯加成得化合物 **2**, 将 **2** 用三乙胺脱碘化氢得到 ω-乙烯基-3-氧杂多氟烷基磺酰氟(**3**)^[5], **3** 与甲基二氯硅烷经铂氯酸催化加成得到 ω-(2'-甲基二氯硅乙基)-3-氧杂多氟烷基磺酰氟(**4**), **4** 与甲醇、吡啶反应得化合物 **5**, 反应过程如下:



新化合物 **4**, **5** 均经元素分析, ¹H NMR, ¹⁹F NMR (表 1, 2) 确定其结构.

化合物 **5** 溶于乙醚, 以稀盐酸水解可得聚合物 **6**, 数均分子量 **6**(*n*=1)1990 (丙酮溶剂); **6**(*n*=2)4080 (丙酮溶剂); **6**(*n*=3)2440 (FC-113 溶剂) (VPO 法). 将 **6** 溶于乙醇以乙醇钠处理至强碱性, 使磺酰氟完全转化为磺酸钠盐, 再经浓硫酸转化为磺酸 **7**. **7** 以氢氧化钾或氢氧化钠中和即得磺酸钾盐或钠盐 **8**.



这些聚磺酸盐具有表面活性, 水溶性较大, 可大大降低水溶液的表面张力(表 3). 当化合物 **6** 用氢氧化钠水解时, 水解温度不能超过 70°C, 否则有不溶性油状物析出.

1981年7月24日收到. 本文在1980年第二次全国氟化学会议上宣读.

* 通讯联系人.

表 1 化合物 4, 5 的沸点和元素分析
(b. p. and elemental analyses of compounds 4, 5)

化合物 (Compound)	b. p. (°C/mm)	元素分析 (Elemental analyses) (%)					
		计算值 (Calcd.)			实测值 (Found)		
		C	H	F	C	H	F
4 (n=1)	91~93/19	19.05	1.59	38.78	18.85	1.68	37.82
4 (n=2)	110~113/15	19.96	1.29	45.66	20.00	1.55	45.11
4 (n=3)	135~136/10	20.59	1.09	—	20.16	1.20	—
5 (n=1)	97~98/22	25.00	3.01	39.58	24.80	2.93	39.95
5 (n=2)	127~128/24	24.81	2.44	46.42	24.40	2.57	46.71
5 (n=3)	136~138/19	—	2.06	51.11	—	2.02	50.90

表 2 化合物 4, 5 的 ^1H 和 ^{19}F NMR 化学位移*
(^1H and ^{19}F NMR chemical shifts of compounds 4 and 5)

化合物 (Compound)	δ (ppm)							
	OH_3Si	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	SiCH_2	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$	$\text{C}-(\text{OF}_2)_n\text{C}$	OF_2O	$\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	SO_2F
4 (n=1)	0.18	—	0.82	2.08	43.6	6.8 11.8	36.4	-117
4 (n=2)	0.61	—	1.26	2.20	38.3 45.0 47.0	5.3 6.0	35.0	-118
4 (n=3)	0.61	—	1.26	2.20	39.2 45.0 46.0 48.0	6.5 7.0	35.9	-120
5 (n=1)	0.26	3.66	0.96	2.24	43.2	6.5 11.7	35.9	-117.5
5 (n=2)	0.16	3.57	0.86	2.20	40.0 47.0 49.0	5.4 6.4	36.0	-112
5 (n=3)	0.15	3.53	0.83	2.20	40.0 45.0 48.3 50.0	6.3 6.7	35.6	-118

* ^1H NMR 以 TMS 为外标, 低场为正; ^{19}F NMR 以 TFA 为外标, 高场为正. (For ^1H NMR, TMS as external reference, positive values mean lower field; For ^{19}F NMR, TFA as external reference positive values mean high field).

表 3 聚磺酸盐表面张力的测定

(Surface tension of aqueous solution of some polysulfonate by Du Nouy cyclic method, 24°C)

化 合 物 (Compound)	溶液浓度(Concentration of solution) (%)						
	2.0	1.0	0.5	0.25	0.10	0.05	0.02
	表 面 张 力(Surface tension) (dyn/cm)						
8 ($n=1$, M=Na)	—	20.5	20.5	23.6	30.2	37.5	46.9
8 ($n=1$, M=K)	—	19.0	21.3	24.0	27.6	42.8	54.0
8 ($n=2$, M=Na)	—	35.1	36.4	36.9	39.6	41.4	42.6
8 ($n=2$, M=K)	—	33.6	34.5	35.0	37.5	41.3	42.6
8 ($n=3$, M=Na)	35.0	35.0	36.5	37.5	43.4	47.5	50.5

实 验

化合物 **2** ($n=1$)

将 200 g **1** ($n=1$) 和 2g 重结晶过氧化苯甲酰放入 0.5L 高压釜中, 抽真空, 然后通入乙烯至 22 kg/cm². 加热搅拌, 至浴温 125°C 时反应迅速发生, 约 5 分钟后压力降至 14 kg/cm², 在该温度继续反应 6 小时. 冷却, 开釜出料. 蒸馏得紫红色液体, GC 呈单峰, b. p. 78°C/20 mm.

用同法可制得化合物 **2** ($n=2, 3, 4$), 它们的物理常数均与文献报道值相符^[5].

化合物 **3** ($n=1, 2, 3$)

按文献[5]的方法合成*.

化合物 **4** ($n=3$)

将 20 g 化合物 **3** ($n=3$) 置于 50 mL 小钢弹中, 加入 13 mL 甲基二氯硅烷和少量氯铂酸(1 g H₂PtCl₆·6H₂O 溶于 10 mL 异丙醇), 封闭体系, 在 120°C 摇床上震荡 8 小时. 冷却后开釜, 蒸馏得 17.5 g 无色透明液体.

同上操作可制得化合物 **4** ($n=1, 2$).

化合物 **5** ($n=1$)

将 12 g 化合物 **4** ($n=1$) 加于 100 mL 装有搅拌器和滴液漏斗的三颈瓶中, 加入 12 mL 干燥的 FC-113, 室温滴加 5 g 吡啶和 25 g 甲醇, 反应激烈并伴有固体析出, 约半小时滴加完毕. 在回流温度下继续搅拌 2 小时, 固体物基本上全部析出, 滤除固体, 滤液蒸除低沸物后减压蒸馏, 得 8 g 无色透明液体.

同法可制得化合物 **5** ($n=2, 3$).

聚合物 **7**

将 3 g 化合物 **5** ($n=1$) 溶于 10 mL 乙醚, 放入三角烧瓶内, 在电磁搅拌下加入 0.5 mL 浓盐酸, 搅拌 6 小时后再加 5 mL 水继续搅拌 2 小时. 乙醚层以水洗三次, 以无水硫酸钠干燥过夜. 滤除干燥剂, 抽除乙醚后得聚合物 **6**. 将 **6** 重溶于 30 mL 乙醚和 6 mL 95% 乙

* 由纪善荣同志提供产品.

醇中,加入适量金属钠,使溶液呈强碱性。有固体物析出,加入 20~30 mL 水稀释,以浓硫酸酸化至强酸性。水层以乙醚萃取三次,与上述溶液合并,以无水硫酸钠干燥过夜,过滤。蒸去乙醚,减压抽尽溶剂,得冻胶状聚磺酸 **7**($n=1$)。

同法可制得聚合物 **7**($n=2, 3$)。

聚合物 **8** 的溶液配制

取 0.500 g 聚合物 **7**($n=1$)置于 50 mL 容量瓶中,先加 30 mL 蒸馏水将其溶解,然后以氢氧化钠(或氢氧化钾)溶液中和至 pH7,再用蒸馏水稀释至刻度,即得 **8** 的 1% 表面活性剂溶液。以此溶液测定表面张力。

分子量测定(VPO 法)*

用西德 KNAVER VPO 仪在 37°C 测定。将化合物 **6**($n=1, 2$)分别溶于丙酮、**6**($n=3$)溶于 FC-113,以二苯乙二酮为标准物质,按四点浓度外推,以有限斜率法求出分子量。

参 考 文 献

- [1] J. H. Simons, "Fluorine Chemistry", Vol. 5, p. 373, New York, Academia Press, 1964.
- [2] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed. Vol. 9, p. 721, New York, John Wiley, 1964.
- [3] 羽藤正胜,篠田耕三,日本化学杂志 **91**, 30 (1970).
- [4] Perfluoro Sulfonic Acid Group, Shanghai Institute of Organic Chemistry, *Sci. Sin.* **21**, 773 (1978).
- [5] 陈亚雄,纪善荣,郭彩云,陈庆云,化学学报 **40**, 904 (1982).

* 分子量由张家纪,沈喜美测定。

**SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF ω -(2'-
METHYLDICHLOROSILYLETHYL)-3-OXA-
POLYFLUOROALKANE SULFONYL FLUORIDE
AND ω -(2'-METHYLDIMETHOXYSILYLETHYL)-
3-OXA-POLYFLUOROALKANE SULFONYL
FLUORIDE**

CHEN LI-FU* WANG JUN-HUAN HU CHANG-MING

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Reaction of ω -iodo-3-oxaperfluoroalkanesulfonyl fluoride (**1**) with ethylene gave ω -(2'-iodoethyl)-3-oxapolyfluoroalkanesulfonyl fluoride (**2**) which was converted in to ω -vinylpolyfluoroalkanesulfonyl fluoride (**3**) via elimination of HI in the presence of triethylamine. Reaction of compound **3** with methyldichlorosilane using H_2PtCl_6 as a catalyst gave ω -(2'-methyldichlorosilylethyl)-3-oxapolyfluoroalkanesulfonyl fluoride (**4**) which underwent methanolysis to produce ω -(2'-methyldimethoxysilylethyl)-3-oxapolyfluoroalkanesulfonyl fluoride (**5**), upon hydrolysis compound **5** was converted in to the polymer **7** which shows good surface activity in water (Table 3 in the Chinese text). The boiling points, elemental analyses, 1H and ^{19}F NMR data of various new compounds are shown in Table 1, 2 and 3 in the Chinese text.