

# 全氟丁酸还原制备七氟丁醇的工艺

奚 强,胡 杨,张志鹏,杨海涛,舒 畅,曾天宇  
武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**针对七氟丁醇合成工艺复杂,产率低下的问题,以全氟丁酸、甲醇作为起始原料,对甲基苯磺酸为催化剂,合成全氟丁酸甲酯,然后以硼氢化钠还原全氟丁酸甲酯,得到七氟丁醇.结果显示:对于全氟丁酸甲酯的合成反应,当醇酸摩尔比为 2:1、催化剂用量为原料酸质量的 0.6%,反应时间为 3 h 时,全氟丁酸的转化率达到 85%,酯的粗品经蒸馏和水洗后即可用于还原反应;对于还原反应,当还原剂和酯的摩尔比为 0.8,反应温度处于 30 ℃,其还原效果最佳.优化后全氟丁醇的总收率可达到 77.35%,目标产物经由核磁氢谱、碳谱和氟谱表征.该反应条件相对温和,原料常见且容易得到,适合工业化大规模生产.

**关键词:**七氟丁醇;全氟丁酸甲酯;全氟丁酸

**中图分类号:**TQ222.2

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.03.002

## 0 引 言

七氟丁醇是一种重要的化工中间体,常温下为无色液体,微溶于水,室温下沸点为 96~97 ℃,相对密度 1.601,可作为合成新型医药、农药以及香料的重要中间体,同时自身亦可作为重要的有机溶剂,还可以作为合成新型有机高分子材料的原料或助剂,具有极大的市场前景和开发价值.

国内对七氟丁醇合成的研究尚处于起步阶段,尚未有对于其合成研究的报道.在本研究中,借鉴了现有的三氟乙酸乙酯和二氟乙酸乙酯的合成工艺<sup>[1-7]</sup>,制定了首先以全氟丁酸、甲醇作为起始原料,以甲醇作为溶剂,以对甲基苯磺酸为催化剂,合成全氟丁酸甲酯,然后再以硼氢化钠为催化还原剂,还原全氟丁酸甲酯,得到七氟丁醇的合成路线.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司生产;2XZ 型双极旋片式真空泵,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;全氟丁酸,湖北恒新化工有限公司提供;甲醇、对甲基苯磺酸和硼氢化钠均为国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化钠和浓盐酸为天津福晨化学试剂厂生产.

### 1.2 全氟丁酸甲酯的合成

在 100 mL 的三口烧瓶上,装好温度计和球形回流冷凝管,依次投入 107 g(0.5 mol)全氟丁酸、32 g(1 mol)甲醇和 0.65 g 对甲基苯磺酸,搅拌均匀后升温回流,反应 3 h 后结束,改常压蒸馏装置,蒸至顶温 105 ℃,收集的馏分静置分为两层,将馏分冷冻至 0 ℃,边搅拌边用固体氢氧化钠缓慢调节 pH 值至 7~7.5,静置分层,分去水层,所得的有机相即为全氟丁酸甲酯粗品,无需再纯化,直接用于还原反应.

### 1.3 七氟丁醇的合成

在 250 mL 的三口烧瓶中,将上述全氟丁酸甲酯粗品,溶于 80 mL 的甲醇中,搅拌均匀后分批加入 12.9 g(0.34 mol)硼氢化钠,控制内温不超过 35 ℃,加毕后室温保温反应 6 h,反应结束后常压蒸出甲醇,得一淡黄色粘稠物,趁热加入 40 mL 的蒸馏水,搅拌均匀后用浓盐酸调节 pH 值至 6~7,抽滤除去少量不溶的盐,滤液分两层,下层为七氟丁醇的粗品,粗品用 15 mL 的蒸馏水洗涤两次,无水硫酸钠干燥后过滤重蒸,得七氟丁醇 77.6 g.以全氟丁酸计,收率 77.6%,GC 检测纯度 99.5%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物七氟丁醇的表征

本实验的产物七氟丁醇,分别用氢谱、碳谱、氟谱进行了结构表征,结果如图 1.

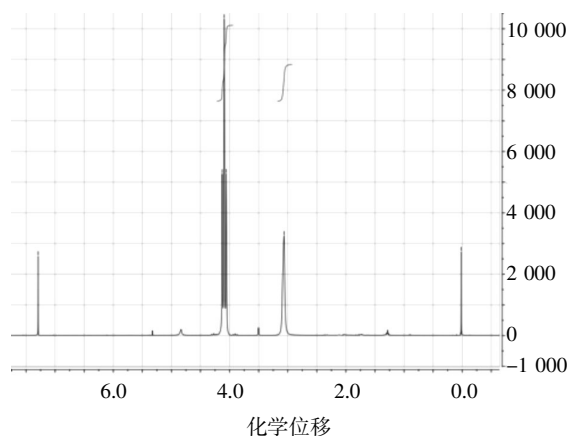


图 1 最终产物的氢谱

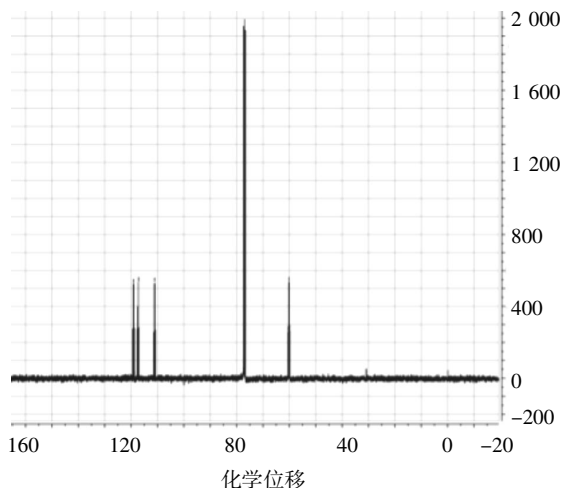
Fig.1  $^1\text{H}$ -NMR of the final product

图 2 最终产物的碳谱

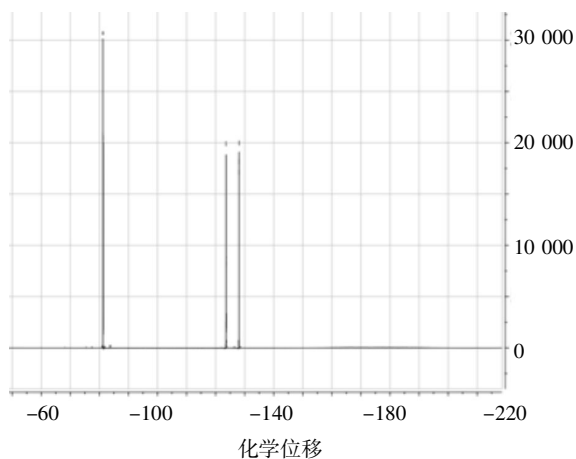
Fig.2  $^{13}\text{C}$ -NMR of the final product

图 3 最终产物的氟谱

Fig.3  $^{19}\text{F}$ -NMR of the final product

$^1\text{H}$  NMR 由左至右四个主峰,以与羟基相连的碳原子为 1 号进行排序 (1)7.26 溶剂氘仿峰; (2)4.09 (2H,  $-\text{CH}_2-$ )1 号碳原子上的两个氢原子的峰; (3)3.06 (H,  $-\text{OH}$ )羟基上单个氢原子峰; (4)基准物质峰。

$^{13}\text{C}$  NMR 由左至右五个主峰分别为: (1) 119.7 ( $-\text{CF}_2-$ )3 号碳原子峰; (2)117.4 ( $-\text{CF}_3$ )4 号碳原子峰; (3)溶剂氘仿峰; (c)110.8 ( $-\text{CF}_2-$ )2 号碳原子峰; (d)60 ( $-\text{CH}_2-$ )1 号碳原子的峰。

$^{19}\text{F}$  NMR 由左至右 (a)-81.20 ( $-\text{CF}_3$ )4 号碳原子上的三个氟原子的峰; (b)-123.57 ( $-\text{CF}_2-$ )为 3 号碳原子上的两个氟原子的峰; (c)-128.07 ( $-\text{CF}_2-$ )2 号碳原子上的两个氟原子的峰。

## 2.2 醇酸摩尔比对全氟丁酸甲酯化转化率的影响

以催化剂加入量为全氟丁酸质量的 1%,回流反应 5 h,考察了不同的甲醇和全氟丁酸的摩尔比对全氟丁酸转化率的影响,结果见图 4。

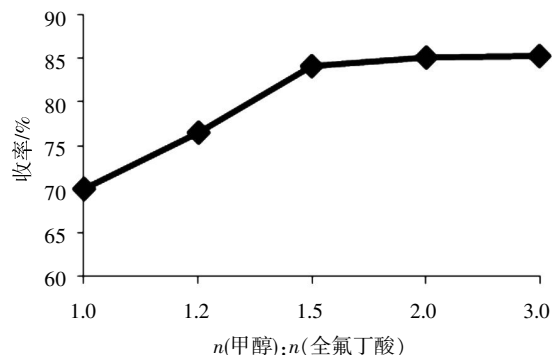


图 4 醇酸摩尔比对转化率的影响

Fig.4 Effect of reagents' proportion on yield of product

由图 4 可知,随着甲醇用量的增加,酯化转化率不断增大,增加反应物中某一组分的用量有利于反应向生成物的一方向移动;但是当醇酸摩尔比高于 2 时,酯化转化率基本不变,说明此时反应已达到平衡,继续增加甲醇的量,对反应的转化率作用不大,所以合适的醇酸摩尔比为 2。

## 2.3 催化剂的用量对全氟丁酸甲酯化转化率的影响

以醇酸摩尔比为 2,回流反应 5 h,考察了不同的催化剂加入量对酯化转化率的影响,结果见图 5。

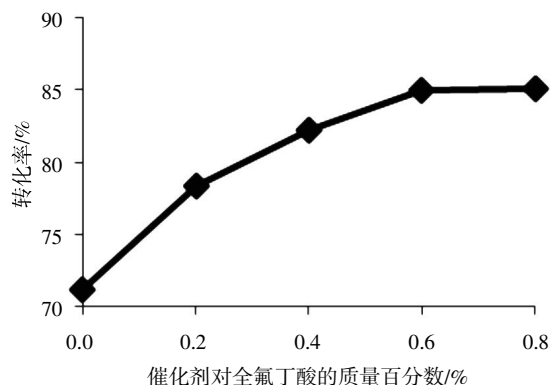


图 5 催化剂用量对转化率的影响

Fig.5 Effect of catalyst on yield of product

由图5可知,在不加催化剂的条件下,全氟丁酸也有近71%的转化率,可能是由于全氟丁酸本身具有较强的酸性,而发生自催化生成酯.酸催化剂的加入有利于提高氟丁酸的转化率,随着催化剂的量的增加,转化率逐渐变大,当增加到0.6%后,再增加催化剂的用量对反应的促进作用不大,考虑到经济成本,合适的催化剂加入量为全氟丁酸质量的0.6%.

#### 2.4 反应时间对全氟丁酸甲酯化转化率的影响

以醇酸摩尔比为2,催化剂加入量为全氟丁酸质量的0.6%,回流反应,考察了回流反应的时间对酯化转化率的影响,结果见图6.

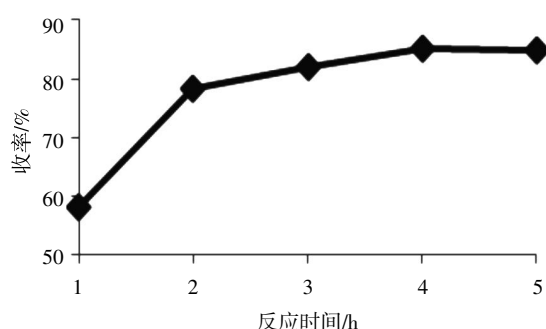


图6 反应时间对转化率的影响

Fig.6 Effect of time on yield of product

由图6可知,随着反应时间的延长,氟丁酸的转化率逐渐增大,当回流反应3 h后,转化率基本保持不变,可知反应已经达到平衡,继续延长反应时间对提高转化率作用不大.最终确定合适的回流反应时间为3 h.

#### 2.5 还原剂的用量对七氟丁醇收率的影响

将得到的全氟丁酸甲酯粗品,用蒸馏水洗涤至质量分数99%以上,干燥重蒸后用于还原反应的研究.以室温下反应12 h,考察了不同的硼氢化钠和氟丁酸甲酯摩尔比对还原收率的影响,结果见图7.

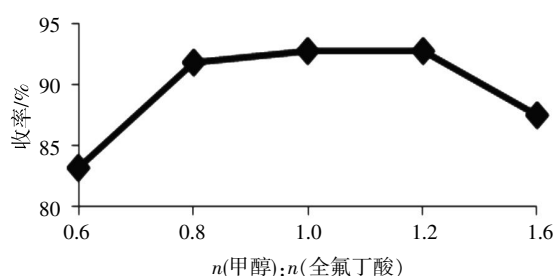


图7 还原剂的用量对还原收率的影响

Fig.7 Effect of the reducer on yield of product

由图7可知,硼氢化钠的用量有一个最佳值,即在硼氢化钠和酯的摩尔比为1时,还原收率可达92%.在此之前,随着硼氢化钠用量的增加,还原的

收率不断增大,而后继续增加硼氢化钠的用量,全氟丁醇的收率反而有所下降,可能是由于还原反应后产生了大量的硼盐,在后面水处理的时候产物在水中的溶解损失造成的.考虑到经济因素,最终确定还原剂的用量和酯摩尔比为0.8,此时七氟丁醇的收率可达91%.

#### 2.6 还原反应温度对收率的影响

以硼氢化钠和氟丁酸甲酯摩尔比为0.8,考察了不同的还原温度对还原收率的影响,结果见图8.

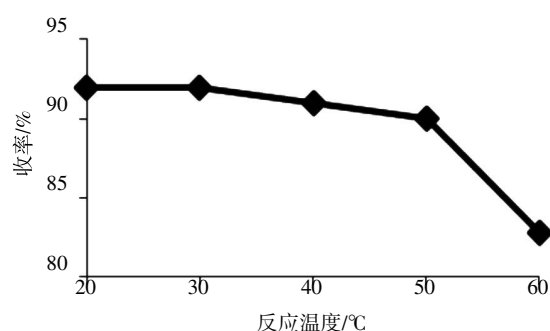


图8 还原反应温度对收率的影响

Fig.8 Effect of temperature on yield of product

由图8可知,随着反应温度的升高,七氟丁醇的收率逐渐降低,当反应温度超过40℃后,收率出现较大幅度的降低,可能是由于反应温度过高后导致还原剂硼氢化钠部分分解,从而失去还原作用的缘故.综合考虑,合适的还原温度在30℃左右.

### 3 结 语

本研究以全氟丁酸作为原料、甲醇作为原料和溶剂,对甲基苯磺酸为催化剂,合成全氟丁酸甲酯,然后使用硼氢化钠为催化还原剂,来还原全氟丁酸甲酯,最终得到目标产物——七氟丁醇.

本研究采用了单因素分析的方法对影响全氟丁酸转化率的因素以及影响七氟丁醇收率的因素进行了全面的讨论,得到了各步反应的最佳条件:对于全氟丁酸甲酯的合成反应,当醇酸比为2:1、催化剂用量为原料酸质量的0.6%,反应时间为3 h时,全氟丁酸的转化率达到最大,全氟丁酸甲酯的粗品经蒸馏和水洗后即可用于还原反应;对于还原反应,当还原剂和酯的摩尔比为0.8,反应温度处于20℃,其还原效果最佳.优化后总收率可达到77.35%,目标产物经由氢谱、碳谱和氟谱表征.该反应条件相对温和,原料常见且容易得到,适合工业化大规模生产.

### 致 谢

感谢湖北恒星化工有限公司的资助!

## 参考文献:

- [1] WATARU K, YASUNORI I, TAKAO S, et al. A homogeneous catalyst for reduction of optically active esters to the corresponding chiral alcohols without loss of optical purities[J]. *Adv Synth Catal*, 2010, 352: 92–96.
- [2] 张建立, 李公春, 王志敏, 等. 三氟乙酸乙酯的合成[J]. *河北化工*, 2012, 35(6): 24–47.
- ZHANG Jian-li, LI Gong-chun, WANG Zhi-ming, et al. Synthesis of ethyl trifluoroacetate[J]. *Hebei Chemical Industry*, 2012, 35(6): 24–47. (in Chinese)
- [3] 吕早生, 胡亚, 赵金龙, 等. 卤素交换氟化合成氟乙酸甲酯[J]. *化学与生物工程*, 2012, 29(11): 18–20.
- LV Zao-sheng, HU Ya, ZHAO Jin-long, et al. Synthesis of methyl fluoroacetate by halogen exchange fluorination[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2012, 29(11): 18–20. (in Chinese)
- [4] 孟博, 程桂林, 许茂乾, 等. 二氟乙醇的合成方法[J]. *浙江化工*, 2010, 41(4): 1–4.
- MENG Bo, CHENG Gui-lin, XU Mao-qian, et al. Synthesis of 2,2-difluoroethanol[J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2010, 41(4): 1–4. (in Chinese)
- [5] 孙道安, 吕剑, 李春迎, 等. 二氟乙醇的制备方法: CN, 102766024A[P]. 2012–11–07.
- SUN Dao-an, LV Jian, LI Ying-chun, et al. Preparation of 2,2-difluoroethanol: CN, 102766024A [P]. 2012–11–07.
- [6] 叶立峰, 周强, 姜永清, 等. 二氟乙酸酯的制备方法: CN, 101270050 A[P]. 2008–9–24.
- YE Li-feng, ZHOU Qiang, JIANG Yong-qing, et al. Preparation of 2,2-difluoroethanol: CN, 101270050 A [P]. 2008–9–24.
- [7] 网井秀树, 藤川宪一, 藤刚恭丘, 等. 芳香族二氟乙酸酯的制造方法: CN, 102639483 A[P]. 2012–08–15.
- HIDEKI, FUJIKAWA, FUJIOKA, et al. Preparation of aromatic difluoroacetate: CN, 102639483 A [P]. 2012–08–15.

## Preparation of 1,1-dihydroperfluorobutanol by reducing methyl heptafluorobutyrate

*XI Qiang, HU Yang, ZHANG Zhi-peng, YANG Hai-tao, SHU Chang, ZENG Tian-yu*

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

**Abstract:** Aimed at complicated synthesis processes, low production rate of preparing 1,1-dihydroperfluorobutanol, heptafluorobutyric and methyl alcohol were applied as starting materials to prepare 1,1-dihydroperfluorobutanol. Via esterification with 4-toluene sulfonic acid as catalyst and reduction with sodium borohydride as reductant, 1,1-dihydroperfluorobutanol was carried out. The results show that the yield of esterification reaction is 85% when the molar ratio of heptafluorobutyric to methyl alcohol is 2:1, the mass ratio of catalyst to 4-toluene sulfonic acid is 0.6% and the refluxing time is 3 h; the optimal condition of reduction reaction is demonstrated when the reaction temperature is 30 °C and the molar ratio of reductant to ester is 0.8. The total yield is 77.35%, and the target product has characterized by nuclear magnetic resonance spectrum spectroscopy. This method is suitable for industry with mild conditions and low cost.

**Key words:** 1,1-dihydroperfluorobutanol; methyl heptafluorobutyrate; heptafluorobutyric

本文编辑: 张 瑞