

等离子体反应合成全卤代萘

谢素原 张 强 黄荣彬* 郑兰荪

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 用聚四氟乙烯电弧蒸发和氯仿蒸气辉光放电方法合成了一系列全卤代芳香化合物, 分离和表征了其中的全氟代萘($C_{16}F_{10}$)和全氯代萘($C_{16}Cl_{10}$), 讨论了等离子体反应特征和产物形成机理. 研究表明: 等离子体反应产物的形成不受起始物种、结构、形态和反应介质、放电方式的显著影响, 而是形成了一系列结构相似的同系物.

关键词 全氟代萘, 全氯代萘, 等离子体合成, 电弧放电, 辉光放电

全取代的稠环芳香烃化合物, 特别是含有五元环的稠环芳烃的结构具有一定的特殊性, 尤其作为 C_{60} 的碎片, 它们的合成对 C_{60} 形成机理的研究起重要的作用, 在有机合成中通常以具有相同骨架结构的芳烃为原料, 通过多级取代反应合成目标产物. 但有机合成的形成机理不能说明 C_{60} 的形成过程. 而在放电等离子体等剧烈条件下, 由于稠环芳烃的结构特别稳定, 从简单的有机小分子出发, 通过自由基的重组可合成出全取代芳香化合物, 为有机合成增添了新的方法; 对等离子体反应中间体的检测, 可能解开 C_{60} 形成机理的秘密. T. Grosser 等人发现, 在 Cl_2 气氛下, 石墨电极气相电弧放电不仅产生少量的 C_{60} , 而且还伴随产生了一定量的全氯代萘(C_6Cl_6)、萘烯($C_{12}Cl_8$)等化合物^[1]. 我们在氯仿的液相电弧放电中, 也得到了宏量的萘、萘($C_{10}H_8$)、萘烯($C_{12}H_8$)、苯并萘烯($C_{16}H_{10}$)和碗烯($C_{20}H_{10}$)的全氯代化合物^[2], 这些产物均为含有五元环骨架结构的 C_{60} 碎片, 为探索 C_{60} 的形成机理提供了一种可行的实验途径, 而且也表明可以通过等离子体反应合成全取代芳香化合物. 本文通过固相电弧放电和气相辉光放电, 分别以聚四氟乙烯和氯仿为原料, 获得了与液相放电产物相似的一系列全取代芳香化合物, 通过色谱分离和质谱、核磁、单晶 X 射线衍射测定, 表征了其中的全氟代萘($C_{16}F_{10}$)和全氯代萘($C_{16}Cl_{10}$).

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚四氟乙烯、氯仿(分析纯)、氧化铝(中性, 100~200目)、硅胶 G.

Varian Unity+ 500 核磁共振仪、气相色谱-质谱联用仪(GC: Varian 3400, MS: Finnigan Mat Ion Trap 800)、Enraf-nomius CA D-4 四圆衍射仪、离心薄层色谱仪、电弧放电装置及辉光放电装置.

1.2 电弧放电装置及合成实验

自行设计的反应装置包括放电系统, 真空系统和控制系统三部分, 放电系统如图 1 所示, 放电腔为不锈钢圆筒, 开有进气口、抽气口和观察窗, 腔体上部为液氮冷却的产物收集圆盘, 水冷铜圆盘作阳极, 水冷钨棒为阴极, 铜电极上开六个凹槽放置样品. 电极间距可调节, 高真空

系统, 仪器的各部分电源由控制系统提供。

将 20 g 聚四氟乙烯切成小块, 置于凹槽中, 抽真空至 10^{-4} Pa, 充入 10 kPa 的氩气。引弧后维持 120 A 的直流电弧。电弧产生的高温迅即将坩埚内的聚四氟乙烯蒸发、解离和电离, 并在等离子体中反应形成产物。反应过程可观察到紫色或红色的火花, 伴有黑烟。反应完全后收取收集板上约 2 g 的黑色烟炱状反应产物。

产物以甲苯提取, 获得的墨褐色提取液用离心薄层色谱分离, 以硅胶 G 作固定相, 石油醚为流动相, 收集其中一黄绿色组份(产物), 供 GC-MS 和 NMR 分析。

1.3 辉光放电装置及合成实验

自行设计的合成装置主要包括放电系统(图 2)、高压电源系统和减压系统, 反应过程在负压下进行。将盛于圆底烧瓶中的 50 mL 氯仿在负压下气化进入串联反应腔, 其流量由活塞控制, 反应腔是多个 250 mL 的水冷圆球玻璃管, 一对既作电极, 又作气流通道的空心铜管嵌合在玻璃管两端, 施于两电极的电压在 6 kV 以上, 电极间距约 50 mm。在气压小于 300 Pa 时, 电极间辉光放电, 氯仿蒸气被电离形成等离子体, 可以观察到白色火焰, 焰尾伴有黑烟, 随即反应腔内壁和冷阱收集装置中附着了大量黑色粉末。2 h 后氯仿反应完全, 收集到约 5 g 的粗产物。

于 120 °C 下减压升华分离出约占粗产物 50% 的全氟代苯及其它易挥发产物, 再以甲苯提取得红棕色溶液, 用柱色谱分离, Al_2O_3 为固定相, 石油醚作流动相, 收集第 2 个黄绿色组份。将该组份的四氯化碳饱和溶液缓慢挥发, 4 个月后得到黄色单晶(产物), X 射线衍射测定其晶体结构。

2 结果与讨论

由产物 的质谱确定其分子量为 382, 因为它仅由 C 和 F 两种元素组成, 可以确定它的分子式是 $C_{16}F_{10}$ 。但 $C_{16}F_{10}$ 具有多个同分异构体, 如全氟代萘和全氟代苯并萘烯等, 所以须借助其它结构分析手段确定其构型。它的 ^{19}F 核磁共振分析可以肯定该产物为全氟代萘(结果见表 1, 其中的化学位移、峰面积比例和偶合常数与文献[3]报道的全氟代萘的 ^{19}F 谱图吻合)。

产物 则由单晶 X 射线衍射确定其组成和结构: 选取 $0.0625\text{ mm} \times 0.0125\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$ 的黄色单晶, 于室温下在 ENRAF-NONIUS CAD-4 衍射仪上, 采用 $CuK\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15418\text{ nm}$), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式在 $4^\circ - 2\theta - 65^\circ$ 范围内收集到 3082 个衍射点。实验测量的晶

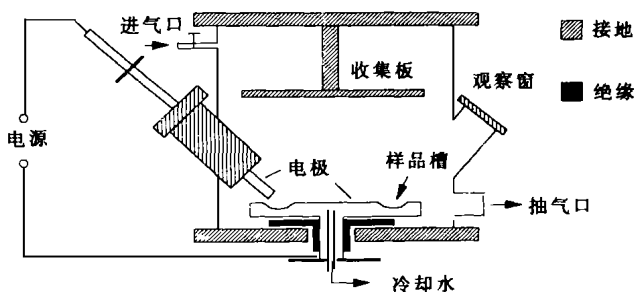


图 1 电弧放电装置

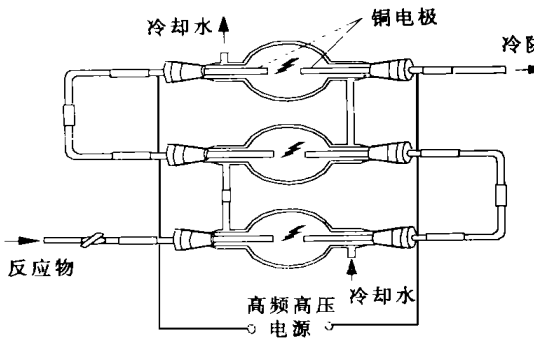


图 2 辉光放电装置

表 1 化合物 的¹⁹F NMR 数据

化学位移	峰面积比	偶合常数 <i>J</i>
- 119. 446, - 119. 552	4	13. 25
- 129. 138, - 129. 278	4	17. 5
- 137. 964, - 138. 00, - 138. 045	2	4. 5, 5. 625

胞参数为: $a = 10. 816(2) \text{ nm}$, $b = 7. 569(6) \text{ nm}$, $c = 21. 572(4) \text{ nm}$, $\alpha = 90. 00(4)^\circ$, $\beta = 92. 44(1)^\circ$, $\gamma = 90. 00(3)^\circ$, $V = 1. 764(2) \text{ nm}^3$, 属单斜晶系, 空间群为 $P21/n$. 这些数据与全氯代萘的晶体结构数据吻合^[4], 而由录谱数据解析的晶体结构也证明该产物确为全氯代萘.

本文介绍的合成实验, 其反应物的结构、形态等完全不同, 但是它们在经历了等离子体反应后, 均形成了全卤代萘等产物. 表 2 比较了这两种反应起始物种的差别和反应产物的相同之处.

表 2 两种反应历程的比较

反应方法	起始物种				介质	等离子体类型	反应中间体	反应产物
	碳原子	卤素	状态	结构				
聚四氟乙烯电弧放电	多个 C	多个 F	固体	高分子	固相	电弧 高温	二氟卡宾	全氟代萘等
氯仿辉光放电	单个 C	3 个 Cl	液体	单分子	气相	辉光 低温	二氯卡宾	全氯代萘等

就起始物种而言, 聚四氟乙烯是高分子网状结构的固体物质, 含多个碳原子和 F 原子, 而氯仿为分子结构的液体物质, 仅含单个 C 原子和 3 个 Cl 原子; 从反应介质看, 前者为固相, 后者是气相; 从等离子体的形成方式看, 前者为电弧放电形成的高温等离子体, 后者是辉光放电产生的低温等离子体. 然而, 最终均得到了全卤代萘等化合物, 说明在等离子体中, 反应的起始物种均发生了较为彻底的解离, 并形成了相似的中间产物, 经历了相近的反应历程.

液相放电的研究^[2,5]和本文的实验结果都表明, 由碳和卤素组成的反应体系在等离子体条件下的最终反应产物多为全卤代芳香化合物, 这可能与全卤代芳香化合物的特殊稳定性有关, 同时也说明了在这类等离子体合成反应中, 反应起始物的结构、形态和反应介质、放电方式等并不显著地影响合成反应的进程. 以前的研究^[2]认为液相放电反应的中间体是二氯卡宾. 与之相似, 我们认为在氯仿的气相辉光放电和聚四氟乙烯的固相电弧放电中也可能存在二氯卡宾或二氟卡宾反应中间体, 进而通过插入反应, 逐步形成结构稳定的芳香化合物, 而卤素原子则以取代基的形式结合在碳环的外缘.

我们及 Grosser 等的研究结果表明, 等离子体反应具有一定的选择性: (1) 只要反应的起始物种具有相同的组分, 无论它们的组成、结构、形态及反应条件等如何变化, 最终都能形成同一系列的产物. 这可归因于不同的反应物都彻底解离至能在等离子体中存在的最小自由基, 再通过相似的重组过程, 形成最终的稳定产物. (2) 空间位阻对反应产物的分布有一定的选择作用. 在本文研究的反应中, 受氯原子空间位阻的影响, 所生成的全氯代芳烃的种类比相应的碳氢化合物少, 使得产物的分离和表征成为可能.

本文所表征的全氯代萘和全氟代萘仅是一系列反应产物中的一种, 也并非反应产物中的最主要成分, 其产率分别为 8% 和 10% 左右, 还有其它产物有待进一步分离表征. 将等离子体反应用于有机合成仅是初步尝试, 结果表明, 本法用于合成一些常规方法难以得到的新颖化合物已初显可能; 并且, 已获得的产物大都是含有五元环的全卤代稠环化合物, 它们是构筑富勒烯的碎片, 为研究 C₆₀ 等的形成机理提供了实验方法.

参 考 文 献

- 1 Grosser T, Hirsch A. *Angew Chem*, 1993, **105**: 1390; *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1993, **32**: 1340
- 2 Huang Rongbin, Huang Weijie, Wang Yuhuang *et al.* *J Am Chem Soc*, 1997, **119**(25): 5954
- 3 Burdon J, Parsons I W, Gill H S. *J Chem Soc Perkin I*, 1979, (5): 1351
- 4 Hazell A C, Jagner Susan. *Acta Cryst*, 1976, **B32**: 682
- 5 黄荣彬, 黄伟杰, 王育煌等. 自然科学进展, 1998, **16**(2): 192

Synthesis of Perhalogenated Pyrene by Plasma Reaction

Xie Suyuan, Zhang Qiang, Huang Rongbin^{*}, Zheng Lansun
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A series of perhalogenated aromatic compounds were synthesized by arc-discharge of solid polytetrafluoroethylene and glow-discharge of chloroform vapor, respectively. Among the products, perchloropyrene ($C_{16}Cl_{10}$) and perfluoropyrene ($C_{16}F_{10}$) were separated and characterized. The features of the plasma reaction and product formation mechanism have been discussed. The products of the plasma reaction are normally a series of compounds with similar structure. Their formation appeared not to be affected by the compositions or structures of the reagents, as well as the discharge conditions.

Keywords perchloropyrene, perfluoropyrene, plasma synthesis, arc-discharge, glow-discharge