

文章编号:1006-9941(2005)01-0052-03

甲苯的氟两相硝化反应研究(I)

易文斌, 蔡春

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:以全氟萘烷($C_{10}F_{18}$)为氟溶剂,全氟辛基磺酸镱($Yb(OSO_2C_8F_{17})_3$)为催化剂,对甲苯进行了氟两相硝化。含有催化剂的氟相通过简单的相分离,就可回收利用, p/o 值(产物中对位和邻位异构体的重量比)可提高至0.92。

关键词:有机化学;氟两相硝化;全氟萘烷;全氟辛基磺酸镱;甲苯;异构体

中图分类号:TJ55; O62

文献标识码:A

1 引言

应用环境友好的原料和溶剂、发展高活性、高选择性的催化剂,并有效地回收利用这些催化剂是绿色有机合成化学的重要研究内容。氟两相催化(Fluorous Biphasic Catalysis, FBC)是指在氟两相体系(Fluorous Biphasic System, FBS)中进行的催化反应过程,是近年发展起来的一种新型均相催化剂固定化(多相化)和相分离技术,于1994年由Horvath^[1]首次使用。氟两相催化具有反应活性高、选择性高的特点,而且能实现在简单而温和的条件下对所用有机金属催化剂分离和重复使用^[2]。如果能将氟两相体系运用于硝化反应中,这无疑是一种崭新的绿色硝化方法。Shi Min等^[3]于2002年首次将氟两相体系运用于芳香族化合物的亲电硝化反应中。

本文研究了在全氟萘烷($C_{10}F_{18}$,顺式与反式的混合物)、全氟辛基磺酸镱($Yb(OSO_2C_8F_{17})_3$)和甲苯组成的氟两相体系中用硝酸对甲苯进行氟两相硝化反应研究,希望能提高甲苯对位硝化选择性,并且能使含催化剂的氟相得到回收利用,克服传统硝化方法对环境造成的污染,朝绿色硝化方向发展。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

甲苯,分析纯;发烟硝酸(95%),化学纯;全氟萘烷($C_{10}F_{18}$,顺式与反式的混合物),95%;氧化镱(Yb_2O_3),99.9%;六水合氯化镱($YbCl_3 \cdot 6H_2O$),

99.999%;全氟辛基磺酸($C_8F_{17}SO_3H$),99.9%。以上试剂除甲苯和发烟硝酸外,其余都是从ACROS公司进口购买。

HP4890气相色谱仪,HP-5弹性石英毛细管柱;Bumem MB154S红外光谱仪,KBr压片;Ultima2C电感耦合等离子体发射光谱仪;Shimadzu DSC-50差示扫描量热仪。

2.2 催化剂的制备

方法一:将六水合氯化镱0.2 g(0.5 mmol)溶解于0.8 mL水中,同时将全氟辛基磺酸0.77 g(1.5 mmol)溶解于5 mL水中,两水溶液混合在室温下搅拌18 h,生成白色胶状物,用水调pH值至6~7,胶状物在150 °C下真空干燥,得到全氟辛基磺酸镱0.58 g,得率为68%。

方法二:将氧化镱0.28 g(0.6 mmol)慢慢加入到含全氟辛基磺酸2.1 g(4.2 mmol)的15 mL水溶液中,在沸腾条件下搅拌3 h,生成白色胶状物,用水调pH值至6~7,胶状物在150 °C下真空干燥,得到全氟辛基磺酸镱1.95 g,得率为97%。产物直至500 °C没有明确熔点,在386 °C和453 °C处有分解峰。

IR (cm^{-1}): 1 237 (CF_3), 1 152 (CF_2), 1 081 (SO_2), 1 059 (SO_2), 747 (S—O), 652 (C—S), 528。等离子体发射光谱(%): $C_{24}F_{51}O_9SYb$ 实测值(计算值): Yb 9.88(10.30)。

2.3 硝化反应

将全氟辛基磺酸镱0.02 g(0.012 mmol)溶解于全氟萘烷1.5 mL中,往氟溶剂中加入甲苯2.1 mL(20 mmol),然后在15 min内滴加95%硝酸0.5 mL(12 mmol),混合液在80 °C下搅拌8 h。冷却至常温,分离出下层含催化剂的氟相,用于下次硝化。反应混合物(有机相和水相)分别以碳酸氢钠溶液、水洗,无水氯化钙干燥,以气相色谱分析各组分含量。

收稿日期:2004-06-25;修回日期:2004-09-02

基金项目:国防科工委“十五”预研项目,编号:40406020103

作者简介:易文斌(1979-),男,博士研究生,主要研究方向为含能材料及有机医药、农药中间体的合成。e-mail: yiwenbin5@163.com

3 结果与讨论

3.1 不同反应体系对硝化反应的影响

实验从 p/o 值和甲苯转化率来考察不同的反应体系对硝化反应结果的影响。从表 1 中可见加入全氟萘烷作溶剂时 p/o 值有所提高,这是因为全氟萘烷是介电常数较低的溶剂,全氟萘烷的加入使得整个反应体系的介电常数降低。实验中发现在氟两相体系中所获得的 p/o 值比只用催化剂的体系中所获得的 p/o 值还低,这可能是因为催化剂在硝化反应过程受到了全氟萘烷的影响,致使催化剂活性有所降低。但在这种只用催化剂的体系中进行硝化反应,催化剂得不到回收利用。因此从表中对比可看出,在氟两相体系中进行甲苯的硝化反应, p/o 值和甲苯的转化率都较高,而且催化剂可得到回收利用。

表 1 不同反应体系对 p/o 值及甲苯转化率的影响

Table 1 Effect of different reaction systems on p/o ratio and conversion of toluene

reaction system	blank	C ₁₀ F ₁₈	Cat.	C ₁₀ F ₁₈ + Cat.
p/o	0.68	0.75	0.85	0.81
conversion of toluene/%	74	82	89	88

Note: blank: 2.1 mL toluene + 0.5 ml nitric acid;
 C₁₀F₁₈: 2.1 mL toluene + 0.5 ml nitric acid + 1.5 mL perfluorodecalin;
 Cat: 2.1 mL toluene + 0.5 ml nitric acid + catalyst;
 C₁₀F₁₈ + Cat: 2.1 mL toluene + 0.5 ml nitric acid + catalyst + 1.5 mL perfluorodecalin, reaction time = 8 h, $T = 80$ °C.

3.2 氟两相硝化中各实验因素对反应的影响

3.2.1 温度对反应的影响

表 2 为温度对 p/o 的影响结果。结果表明,在 80 °C 以下,温度对 p/o 值影响不大。当温度达到 80 °C 时, p/o 值有了明显的提高,这是因为在此温度下甲苯与全氟萘烷完全互溶,被硝化物与含有催化剂的全氟溶剂构成了均相体系,可以有效进行硝化反应。而当温度超过 90 °C 时,硝酸硝化能力增强,由于甲苯两个邻位受进攻的总和要大于对位,这样每次与邻位碰撞时发生反应的可能性就大,结果得到较低的 p/o 值。所以进行氟两相硝化反应的最佳温度是 80 °C。

表 2 温度对 p/o 值的影响

Table 2 Effect of temperature on p/o ratio

temperature/°C	40	60	70	80	90
p/o	0.75	0.77	0.76	0.81	0.72

Note: toluene 2.1 mL, nitric acid 0.5 ml, perfluorodecalin 1.5 mL, catalyst 0.02 g, reaction time = 8 h.

3.2.2 反应时间对反应的影响

反应时间对 p/o 值和甲苯转化率的影响见表 3。由表 3 可见,当反应时间小于 4 h 时,甲苯的转化率和 p/o 值都较低;当反应时间大于 8 h 时,甲苯的转化率和 p/o 值都较高且变化不大。从反应时间上推断, p/o 值随反应时间延长有略微升高,这可能跟催化剂活性增强和硝化反应速率降低有关。从甲苯的转化率和 p/o 值两方面综合考虑得出,最佳反应时间为 8 h。

表 3 反应时间对 p/o 值和甲苯转化率的影响

Table 3 Effect of reaction time on p/o ratio and conversion of toluene

reaction time/h	2	4	6	8	12	24
p/o	0.75	0.76	0.80	0.81	0.81	0.84
conversion of toluene/%	59	62	67	88	91	92

Note: toluene 2.1 mL, nitric acid 0.5 ml, perfluorodecalin 1.5 mL, catalyst 0.02 g, $T = 80$ °C.

3.2.3 体系中水的量对反应的影响

在甲苯的氟两相硝化中,硝酸中的水和硝化产生的水对反应有较大的影响,水相与氟相的混合会使催化剂的活性降低,因此体系中水的多少是影响反应的关键因素。实验通过控制往反应混合液中加水量的大小来调节体系中水的量,以研究体系中水对反应的影响。从表 4 中可看出,体系中的水小于 1.5 mL 时,随着水的增加 p/o 值明显降低。但出人意料的是当体系中水的量大于 2.1 mL 后, p/o 值竟然有较大的提高,水的量增加到 4.6 mL 时, p/o 值为 0.89。这可能是因为当体系中水的量达到一定值后,硝化反应速率大大降低,使得 p/o 值有所上升,而且这种影响程度要比对催化剂活性影响的程度大,所以水量的增加反而提高了 p/o 值^[4]。但这种 p/o 值的提高是以大大降低甲苯转化率为前提的。

表4 水对 p/o 值和甲苯转化率的影响⁽¹⁾Table 4 Effect of water on p/o ratio and conversion of toluene

water ²⁾ /mL	0	0.5	1.5	2.1	4.6
p/o	0.81	0.76	0.77	0.82	0.89
conversion of toluene/%	88	65	53	21	19

Note: 1) toluene 2.1 mL, nitric acid 0.5 ml, perfluorodecalin 1.5 mL, catalyst 0.02 g, reaction time = 8 h, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$;
2) additional water.

3.2.4 全氟萘烷与甲苯的相对反应的影响

氟两相硝化过程中,当温度升高到一定值后,有机相和氟相会完全互溶而成为均相,因此氟相和有机相的相比($V_{\text{PFC}}/V_{\text{organic solvent}}$)也是影响反应的重要因素。由表5可看出当 $V_{\text{PFC}}/V_{\text{organic solvent}}$ 大于1.0时 p/o 值有所上升,当两者相比小于0.5时 p/o 值有略微下降。总的看来, p/o 值随着 $V_{\text{PFC}}/V_{\text{organic solvent}}$ 的增加有上升的趋势,适当增加氟相和有机相的相比有利于提高 p/o 值,这可能是由于氟相比例的增加降低了反应体系的介电常数所致。

表5 $V_{\text{PFC}}/V_{\text{organic solvent}}$ 对 p/o 值的影响Table 5 Effect of $V_{\text{PFC}}/V_{\text{organic solvent}}$ ratio on p/o ratio

$V_{\text{PFC}}/V_{\text{organic solvent}}$	1.4	1.0	0.7	0.6	0.5	0.4
p/o	0.92	0.84	0.81	0.81	0.81	0.79

Note: reaction time = 8 h, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.5 氟相循环使用次数对反应的影响

氟两相硝化之所以是一种绿色硝化方法,在于该体系中含催化剂的氟相只要通过简单的相分离就可得到回收利用,这也是氟两相催化反应优于其他反应体最重要的特点。实验从 p/o 值和甲苯的转化率来考察含催化剂的全氟萘烷在甲苯氟两相硝化中的循环使用效率。表6数据显示,经过5次循环使用氟相中的催化剂还能

保持相当高的活性。 p/o 值和甲苯的转化率随着氟相循环使用次数的增加有略微的下降,这是由于在操作过程中不可避免的氟溶剂的挥发流失造成的。

表6 氟相循环使用次数对 p/o 值和甲苯转化率的影响Table 6 Effect of reusing of fluoruous phase on p/o ratio and conversion of toluene

times	1	2	3	4	5
p/o	0.81	0.81	0.80	0.81	0.79
conversion of toluene/%	88	87	85	84	81

Note: toluene 2.1 mL, nitric acid 0.5 ml, perfluorodecalin 1.5 mL, catalyst 0.02 g, reaction time = 8 h, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4 结论

以全氟萘烷为氟溶剂,全氟辛基磺酸铈为催化剂,用硝酸对甲苯进行氟两相硝化。结果可以使产物中 p/o 值提高,含有催化剂的氟相通过简单的相分离,就可回收利用。初步研究表明,氟两相体系的硝化反应是一种具有较好应用前景的清洁生产工艺。

参考文献:

- [1] Horvath T H, Rabai J. Facile catalyst separation without water: Fluorous biphase hydroformylation of olefins[J]. *Science*, 1994, 266: 72.
- [2] Huhges R P, Trujillo H A. Selective solubility of organometallic complexes in saturated fluoro-carbons: Synthesis of cyclopentadienyl ligands with fluorinated ponytails [J]. *Organometallics*, 1996, 15 (1): 286 - 294.
- [3] SHI Min, CUI Shi-Cong. Electrophilic aromatic nitration using perfluorinated rare earth metal salts in fluoruous phase [J]. *Chem. Commun.*, 2002, (9): 994 - 995.
- [4] 蔡春, 吕春绪. 提高对硝基甲苯生成比例的工业硝化方法探讨 [J]. *含能材料*, 1997, 5(4): 171 - 174.
CAI Chun, Lü Chun-xu. Investigation on the nitration method for increasing the yield of *p*-MNT [J]. *Hanneng Cailiao*, 1997, 5(4): 171 - 174.

Nitration of Toluene with Fluorous Biphasic System

YI Wen-bin, CAI Chun

(Chemical Engineering College, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Toluene was nitrated effectively in fluoruous phase in the presence of ytterbium (III) perfluorooctanesulfonate ($\text{Yb}(\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})_3$) catalyst. Perfluorodecalin ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$) was used as a fluoruous solvent for this reaction. By simple separation, the fluoruous phase containing catalyst has been recovered and reused for a number of times, p/o (ratio of *p*-isomer to *o*-isomer) of the nitration product was increased to 0.92. Effects of reaction temperature, the ratio of $V_{\text{PFC}}/V_{\text{organic solvent}}$ and the water in the reaction system on the nitration were investigated. It was observed that the optimum temperature for fluoruous biphasic nitration of toluene was $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Simultaneously, increasing the ratio of $V_{\text{PFC}}/V_{\text{organic solvent}}$ can enhance p/o ratio.

Key words: organic chemistry; nitration with fluoruous biphasic system; perfluorodecalin; ytterbium(III) perfluorooctanesulfonate; toluene; isomer