

文章编号: 1006-9941(2008)03-0337-04

氟两相体系与甲苯硝化反应

李瑞军¹, 史鸿鑫², 朱建萍², 刘秋萍², 许建帽²

(1. 中国矿业大学, 北京 100083;

2. 浙江工业大学, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 研究了氟溶剂和有机溶剂组成的氟两相体系、等当量的甲苯和硝酸的硝化反应。考察了硝化体系、反应时间和温度、氟溶剂的用量对硝基甲苯收率和产物异构体比例($R_{p/o}$)的影响。全氟己烯(PFH)和全氟壬烯(PFN)可以和乙醚、正庚烷、四氯化碳和甲苯等有机溶剂形成氟两相体系,其互溶温度与组成有关。甲苯在全氟己烯中硝化的较佳工艺条件: $n_{\text{甲苯}}:n_{\text{硝酸}}:n_{\text{硫酸}}:n_{\text{PFH}}=1:1:0.2:2.0$, 50 °C 反应 4 h 收率 93.8%, $R_{p/o}$ 为 0.66。冷却反应物料氟溶剂自动分层,分离简便,可循环使用。

关键词: 有机化学; 氟两相(FBS); 全氟己烯(PFH); 全氟壬烯(PFN); 甲苯; 硝化反应

中图分类号: TQ031; TQ246.1

文献标识码: A

1 引言

芳烃硝化是炸药合成的重要反应,多采用混酸硝化。硫酸为催化剂,使硝酸转变为 NO_2^+ 再进攻芳环发生亲电取代反应。硫酸能吸收反应生成的水,避免硝酸质量分数降低而影响硝化反应。以甲苯硝化为例,混酸中硫酸和硝酸的质量比为 57:27 左右时,硝化才能有效进行^[1]。硝酸转化率虽较高,但反应后废硫酸的回收能耗大。活泼芳烃可用大大过量的浓硝酸硝化,但反应后产生大量废硝酸,处理量大。寻找等当量的硝酸和芳烃硝化反应,又不产生大量废酸的新硝化方法有重要意义。

N_2O_5 和 NO_2 硝化甲苯是较好的绿色硝化方法^[2-3],但 N_2O_5 和活化剂 O_3 的大量制备还有困难,生产成本也高。固体酸内表面酸位促使硝酸生成硝酰正离子的研究取得进展,但催化剂寿命不高^[4]。近年来,在离子液体^[5]或氟两相体系^[6]绿色溶剂中甲苯的硝化反应,由于溶剂易回收,可循环使用而受到高度重视。氟两相体系(fluorous biphasic system, FBS)是一种非水液-液两相反应体系^[7],其特点是在较高温度下, FBS 中氟溶剂与有机溶剂互溶成单一相,为有机反应提供良好的均相条件。反应后降低温度, FBS 又自动恢复成氟溶剂相和有机溶剂相,分离方便。作者曾研究过在 FBS 中的酯化反应,以全氟壬烯(perfluorous nonene, PFN)为氟

溶剂,等当量的羧酸和醇进行酯化反应,收率达 90% 以上^[8]。本文报道 PFN 或全氟己烯(perfluorous hexane, PFH)为氟溶剂的 FBS 制备及在 FBS 中的硝化反应。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

正己烷、环己烷、正庚烷、四氯化碳、甲苯、三氯甲烷、四氢呋喃、乙醚、甲苯、乙酸乙酯、65% 硝酸、95% 硝酸、98% 硫酸、无水硫酸镁均为 A. R. 级。PFH(质量分数 99.5%)由浙江巨化股份有限公司提供。PFN 按文献^[9]方法合成,经精馏分离,收集 110 °C 馏分,经 IR、NMR 和 MS 分析,证明为所需产物。气相色谱分析纯度 >99.5%。

岛津 GC-14B 气相色谱仪,OV-17 填充色谱柱; Agilent 6890 气相色谱仪; 78-HW-1 型恒温磁力搅拌器; JB90-D 型强力电动搅拌机; SC-15A 型数控超级恒温槽。

2.2 氟两相体系的制备

50 mL 试管中加入有机溶剂和 PFH 或 PFN,在恒温槽中加热,交替升温 and 保温,边搅拌边观察记录在不同温度下其互溶性。PFH、PFN 能分别与正庚烷、四氯化碳、甲苯等形成均相的氟两相体系,冷却至室温,分层,以气相色谱法分析氟溶剂相和有机溶剂相的组成。

2.3 氟两相体系应用于硝化反应

四口烧瓶中加入甲苯、PFH 或 PFN、硫酸,搅拌下滴加 95% 硝酸,在一定温度下反应一段时间。冷却后将物料移入分液漏斗,静置,分出下层氟相并取样分析。上层有机相水洗至中性,无水硫酸镁干燥后取样分析。GC-14B 气相色谱仪,OV-17 填充色谱柱(3 mm × 3 m),FID 检测器,气化温度 300 °C,检测器

收稿日期: 2007-12-06; 修回日期: 2008-01-15

基金项目: 浙江省自然科学基金(No. Y405396),浙江省应用化学重中之重学科开放基金(2006-10)

作者简介: 李瑞军(1977-),男,博士研究生,从事环境化学等方面研究。
通讯联系人: 史鸿鑫(1955-),男,教授,博士,主要从事精细化工研究。e-mail: shihxin@zjut.edu.cn

温度 300 ℃, 柱温 120 ℃, 硝基苯为内标物。

3 结果与讨论

3.1 全氟壬烯氟两相体系的研究

根据溶液相似相溶原理, 在一定温度下, 非极性 PFN 与非极性或弱极性溶剂互溶的可能性较大。实验结果(见表 1)发现, PFN 与乙醚、四氯化碳、正己烷、环己烷、正庚烷和乙酸乙酯可形成 FBS, 互溶温度(T_m)与氟溶剂和有机溶剂的质量比($K = m_{\text{氟溶剂}} : m_{\text{有机溶剂}}$)有关; $K = 1 : 1$ 时, T_m 最高; $K = 3 : 1$ 时, T_m 最低。对于四氢呋喃和甲苯, 即使 $K = 3 : 1$, 仍不全部互溶。但增加 PFN 用量, 当 $K = 4 : 1$ 时, 可完全互溶成 FBS。可能随着 PFN 量的增多, 其与有机溶剂的接触面扩大, 而有利于两相的互溶。

表 2 的实验结果表明, PFH 和乙醚、石油醚、四氯化碳、正庚烷和乙酸乙酯也能形成 FBS, 但与 PFN 相比, 其 T_m 较低, 这可能与 PFH 沸点(52 ℃)低于 PFN 沸点(110 ℃)有关。甲苯与 PFH 不能完全互溶, 当加入少量庚烷后也能形成 FBS, 其 T_m 约为 50 ℃(见表 2)。

表 1 全氟壬烯与有机溶剂的氟两相体系

Table 1 Fluorous biphasic systems of PFN with organic solvents

No.	organic solvent	$T_m / ^\circ\text{C}$			after cooling
		$K=1:3$	$K=1:1$	$K=3:1$	
1	Et ₂ O	24.2	25.8	24.2	colorless, clear, demixion
2	CCl ₄	53.6	53.9	43.0	colorless, clear, demixion
3	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	30.0	35.4	27.9	colorless, clear, demixion
4	<i>n</i> -C ₇ H ₁₄	50.8	54.8	46.0	colorless, clear, demixion
5	C ₆ H ₁₂	73.0	74.0	61.0	colorless, clear, demixion
6	AcOEt	65.4	65.6	71.7	colorless, clear, demixion

Note: T_m is the critical mutual soluble temperature.

表 2 全氟己烯与有机溶剂的氟两相体系

Table 2 Fluorous biphasic systems of PFH with organic solvents

No.	organic solvent	K	$T_m / ^\circ\text{C}$
1	Et ₂ O	2 : 1	0
2	petroleum ether	2 : 1	0
3	CCl ₄	2 : 1	28.7
4	<i>n</i> -C ₇ H ₁₄	1 : 1	27.9
5	AcOEt	1 : 1	40.7
6	phCH ₃	4 : 3 : 1(<i>n</i> -C ₇ H ₁₄)	49.8

Note: 1) add co-solvent *n*-C₇H₁₄.

冷却 FBS, 自动分成上层有机相和下层氟相。对两相作气相色谱分析结果见表 3。结果表明, 两相并非完全分离, 有机物在氟相中有一定溶解度, 但经蒸馏易将其分离; 而 PFN 在有机相中的溶解度相对较小, 即氟溶剂在有机物中的损失少。若在甲苯-PFN 氟两相体系中进行硝化反应, 一旦反应结束冷却后, 自动分

层出的氟相中含少量甲苯, 可直接回收循环使用。

表 3 氟两相体系组成

Table 3 Composition of fluorous biphasic systems

organic solvent	K	fluorous phase		organic phase	
		$W_{\text{PFN}} / \%$	$W_{\text{org}} / \%$	$W_{\text{PFN}} / \%$	$W_{\text{org}} / \%$
Et ₂ O	1 : 1	56.9	43.1	13.6	86.4
CCl ₄	1 : 1	87.7	12.3	20.8	79.2
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1 : 1	65.1	34.9	6.3	93.7
<i>n</i> -C ₇ H ₁₄	1 : 1	78.8	21.2	3.5	96.5
C ₆ H ₁₂	1 : 1	64.0	36.0	1.2	98.8
AcOEt	1 : 1	89.0	11.0	4.8	95.2
phCH ₃	4 : 1	88.4	11.6	0.4	99.6
THF	5 : 1	85.6	14.4	1.7	98.3

3.2 不同反应体系对甲苯硝化反应的影响

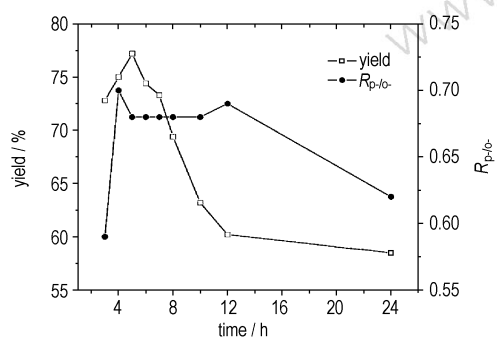
对不同反应体系中甲苯硝化进行研究, 结果见表 4。从硝化反应机理看, 亲电质点 NO₂⁺ 进攻芳环生成中间过渡态, 再脱去一个质子而完成硝化反应。硝化反应生成的水会影响 NO₂⁺ 的产生, 所以传统的甲苯硝化以混酸或大大过量浓硝酸作硝化试剂, 来消除反应生成水的副作用。若用等当量的甲苯和 65% 硝酸反应, 则硝基甲苯收率仅为 25% (No. 1)。以 95% 硝酸硝化甲苯, 收率提高到 58.5% (No. 2)。加入少量硫酸, 有利于亲电试剂 NO₂⁺ 的产生, 收率上升到 63.0% (No. 3)。等当量的 95% 硝酸和甲苯在 PFN 中反应, 收率反而下降到 41.7% (No. 4), 但再添加少量硫酸, 则收率迅速增加到 69.4% (No. 5), 比 No. 3 的收率相对提高 10.2% (全氟壬烯作溶剂)。以 PFH 代替 PFN 结果类似, 硝基甲苯收率从 59.1% (No. 6) 上升到 71.2% (No. 7), 收率相对提高 13.7% (全氟己烯作溶剂)。在甲苯-95% 硝酸体系中, 既加入硫酸, 又加入 PFN, 可能大量 NO₂⁺ 与 PFN 上带部分负电荷的氟或双键形成“离子对”, 而甲苯能部分溶于 PFN 形成 FBS, 离子对与甲苯碰撞几率增加, 使 NO₂⁺ 更易进攻甲苯, 生成的硝基甲苯不溶于 PFN 而离开 FBS, 未反应甲苯继续进入 FBS, 从而使硝基甲苯的收率提高。甲苯在 PFN 中硝化反应, 产物异构体邻硝基甲苯和对硝基甲苯之比 R_{p-o} 变化不大。

3.3 反应时间对甲苯硝化反应的影响

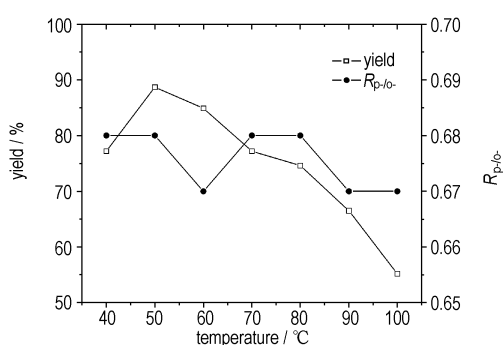
反应时间对甲苯硝化收率和 R_{p-o} 的影响如图 1 所示。当 PFN 作氟相时(见图 1a), 收率随反应时间的增加而上升, 反应 5 h 收率达到最高值 77.2%, 继续延长反应时间, 收率反而逐渐下降, 反应 24 h 收率仅为 58.5%, 二硝化副反应增加是单硝基甲苯收率下降的主要原因。当以 PFH 作氟相时(见图 1b), 反应 4 h 收率最高, 为 67.2%。 R_{p-o} 较低, 分别为 0.68 (PFN, 5 h) 和 0.66 (PFH, 4 h), 比硝硫混酸法略高^[10]。

表4 不同反应体系对 $R_{p/o}$ 和收率的影响Table 4 Ratio of *p*-nitrotoluene to *o*-nitrotoluene and yield in different reaction systems

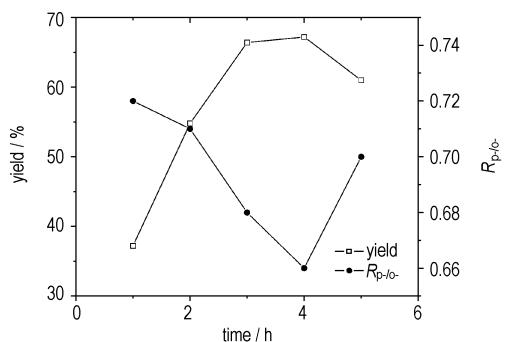
No.	toluene /mol	65% HNO ₃ /mol	95% HNO ₃ /mol	98% H ₂ SO ₄ /mol	C ₉ F ₁₈ /mol	C ₆ F ₁₂ /mol	temperature /°C	t /h	yield /%	$R_{p/o}$
1	0.5	0.5	-	-	-	-	70	8	25.0	0.58
2	0.5	-	0.5	-	-	-	70	8	58.5	0.62
3	0.5	-	0.5	0.1	-	-	70	8	63.0	0.65
4	0.5	-	0.5	-	0.3	-	70	8	41.7	0.70
5	0.5	-	0.5	0.1	0.3	-	70	8	69.4	0.68
6	0.5	-	0.5	0.1	-	-	50	5	59.1	0.70
7	0.5	-	0.5	0.1	-	0.3	50	5	71.2	0.66



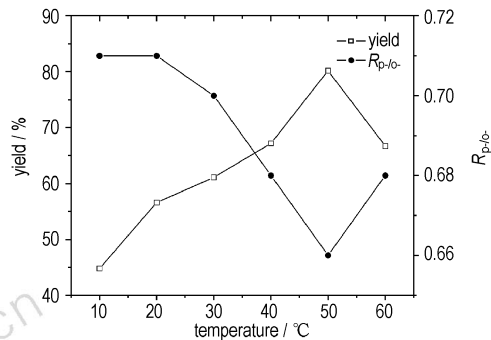
a. 0.3 mol PFN, 70 °C



a. 0.3 mol PFN, 5 h



b. 0.3 mol PFH, 40 °C



b. 0.3 mol PFH, 4 h

图1 反应时间对 $R_{p/o}$ 和收率的影响Fig. 1 Effect of time on $R_{p/o}$ and yield(0.5 mol toluene, 0.5 mol 95% HNO₃, 0.1 mol 98% H₂SO₄)图2 反应温度对 $R_{p/o}$ 和收率的影响Fig. 2 Effect of temperature on $R_{p/o}$ and yield(0.5 mol toluene, 0.5 mol 95% HNO₃, 0.1 mol 98% H₂SO₄)

3.4 反应温度对反应的影响

反应温度对甲苯硝化的影响如图2所示。不论是PFN还是PFH作为氟相,甲苯硝化最佳温度均是50 °C。硝化反应的温度一般较低,体系释放了大量的热,所以只需稍稍加热即可。若反应温度过高,不仅会引起二硝化、氧化等副反应,还会使硝酸分解,产生红棕色二氧化氮气体,如100 °C(PFN)和60 °C(PFH)时,收率仅为55%和65%左右。在较低温度下PFN中进行甲苯硝化,反应物料中检测到的副产物少。温度对 $R_{p/o}$ 的影响,在PFN中反应变化不大,在PFH中反应, $R_{p/o}$ 随温度升高先下降,后回升,50 °C时达到最低值。

3.5 氟溶剂与甲苯的用量对反应的影响

氟相和有机相的比例 $L = n_{\text{PFN}} : n_{\text{甲苯}}$ 也是影响反应的重要因素。 L 对反应收率的影响如图3所示。由图3a可见,当 L 为1.5时收率较低, L 增加有利于提高收率,当 $L = 2.5$ 时,收率达到95.2%。 L 继续增加,硝基甲苯收率逐渐下降至80%以下($L = 4$)。图3b表明 $L = 2.0$ 时硝基甲苯收率达到最高值93.8%。当 L 较小(如1.0)时,二硝化产物的量相对较多,可能在FBS中甲苯和NO₂⁺的质量分数都处于较高水平,易发生二硝化副反应,造成硝基甲苯收率低;当 L 过大时,甲苯转化率下降,即PFN过量存在,FBS中甲苯和

NO_2^+ 质量分数相对较低,使甲苯和 NO_2^+ 的接触机会下降,造成硝基甲苯收率相应降低。

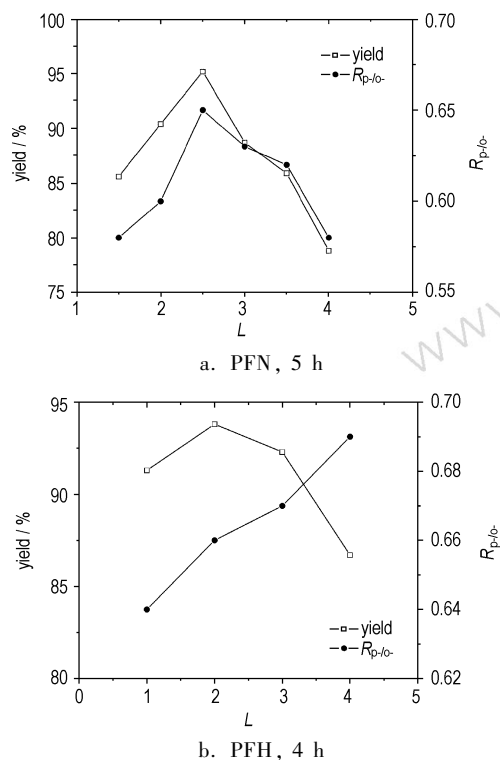


图3 L 对收率和 $R_{p/o}$ 的影响

Fig. 3 Effect of L on yield and $R_{p/o}$.

(0.5 mol toluene, 0.5 mol 95% HNO_3 , 0.1 mol 98% H_2SO_4 , 50 °C)

($L = n_{\text{PFN or PFH}} : n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$)

综合各种因素对甲苯硝化反应的影响,以 PFH 为氟溶剂时硝化反应的较佳条件为: $n_{\text{甲苯}} : n_{\text{硝酸}} : n_{\text{硫酸}} : n_{\text{PFH}} = 1 : 1 : 0.2 : 2.0$, 50 °C 反应 4 h, 收率达 93.8%, $R_{p/o}$ 为 0.66。也可以 PFN 为氟溶剂,硝化反应条件近似。

以全氟溶剂作甲苯硝化的溶剂,后处理简便。反应结束后静置片刻,含有硫酸的水相自动分层与 FBS 分开。回收废酸,蒸发出反应所生成的水,得到的浓硫酸可用于下一次硝化反应。自然冷却 FBS,氟溶剂比重大,与硝基甲苯及未反应甲苯等自动分层。氟溶剂含少量甲苯,可直接回收循环使用。本工艺以少量廉价硫酸作催化剂,比采用昂贵的全氟辛基磺酸铯作催化剂^[6,11],具有明显的成本优势。与传统的混酸或浓硝酸硝化法相比,三废大大减少,社会和环境效益显著,是硝基芳烃类含能材料合成的新途径。

4 结论

全氟己烯和全氟壬烯能分别与乙醚、正庚烷、四氯

化碳、乙酸乙酯、甲苯等形成氟两相体系,其互溶温度与组成和配比有关。硫酸催化等当量的甲苯和 95% 硝酸的硝化反应,收率较低,在氟溶剂中进行该反应,硝化收率分别提高 10.2% (全氟壬烯作溶剂) 和 13.7% (全氟己烯作溶剂)。在全氟己烯中硝化反应的最佳条件为: $n_{\text{甲苯}} : n_{\text{硝酸}} : n_{\text{硫酸}} : n_{\text{全氟己烯}} = 1 : 1 : 0.2 : 2.0$, 50 °C 反应 4 h, 收率可达 93.8%, 硝基甲苯对位和邻位异构体之比 $R_{p/o}$ 为 0.66。

参考文献:

- [1] 唐培堃. 中间体化学及工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [2] Reddy D, Keerthi J, Thomas J K. Regioselective nitration of aromatic compounds by dinitrogen pentoxide and the production thereof[P]. US 5977418, 1999.
- [3] Peng X H, Suzuki H, Lü C X. Zeolite-assisted nitration of neat toluene and chlorobenzene with nitrogen dioxide/molecular oxygen system. Remarkable enhancement of parasellectivity[J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42 (26): 4357 - 4359.
- [4] Smith K, Musson A, Deboos G A. A novel method for the nitration for the simple aromatic compounds[J]. *J Org Chem*, 1998, 63 (23): 8448 - 8454.
- [5] 方东, 施群荣, 巩凯, 等. 离子液体催化甲苯绿色硝化反应研究[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 122 - 124.
FNAG Dong, SHI Qun-rong, GONG Kai, et al. Green nitration of toluene in ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 122 - 124.
- [6] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究(II)[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 29 - 31.
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluoros biphasic system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 29 - 31.
- [7] Horváth I T, Rabai J. Facile catalyst separation without water: Fluoros biphasic hydroformylation of olefins[J]. *Science*, 1994, 266: 72 - 75.
- [8] 朱建萍, 史鸿鑫, 项菊萍, 等. 在氟溶剂中的绿色酯化反应[J]. 化学学报, 2006, 64(18): 1921 - 1924.
ZHU Jian-ping, SHI Hong-xin, XIANG Jü-ping, et al. Green esterification in fluoros solvent[J]. *Acta Chemica Sinica*, 2006, 64 (18): 1921 - 1924.
- [9] Martini T. Isomerisierung von dimeren und trimeren des hexafluorpropens darstellung und reaktionen eines tetrameren[J]. *Tetrahedron Lett*, 1974, 15(24): 2129.
- [10] 刘丽荣, 吕春绪, 李霞. 甲苯区域选择性硝化的研究进展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 32 - 35.
LIU Li-rong, Lü Chun-xu, LI Xia. Progress on regioselective nitration of toluene[J]. *Chinese J Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 32 - 35.
- [11] Min S, Shicong C. Electrophilic aromatic nitration using perfluorinated rare earth metal salts in fluoros phase[J]. *Chem Commun*, 2002, 9: 994.

(下转 352 页)

- [8] Ingvar A Wallace, Jeffery oylar. Nitrate ester plasticized energetic compositions, method of making and rocket motor assemblies containing the same[P]. USP 6632378 B1,2003.
- [9] Chan May L, Turner Alan D. Insensitive high energy booster propellant[P]. USP 6682614 B1,2004.
- [10] Golenlewski John R, Rroberts James A. Solid propellant with non-crystalline polyether/energetic plasticizer binder[P]. USP5783769,1998.
- [11] Caror R I, Bellerby J M, Kronfli E. Solid rochet propellants for improved IM response[R]. NIMIC newsletter, 2003(1): 1-3.
- [12] Comfort T F, Hartman K O. High density HTPE propellants[C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Bristol, 2000.
- [13] Theodore F. Comfort, solid rocket propellant [P]. USP 6066214, 2000.
- [14] Braun J D, Jacks T J. Increasing density-impulse through use of bismuth trioxide[J]. CPIA publication515,1989(5): 101.
- [15] Fisher Michael J. HTPE propellants mature over last decade[J]. *The Johns Hopkins University Chemical Propulsion Information Agency*, 2004 (2): 4-5.
- [16] George Fletcher, Ted Comfort. Updates on HTPE propellant service life updates on HTPE propellant service life[C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Bristol, 2006.
- [17] Comfort T F. HTPE propellant aging[C]// CPIA publication 675, 1998(3).

Review on HTPE Propellants

SONG Xiao-qing¹, ZHOU Ji-yi², WANG Wen-hao², LI Xin-hao²

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Li Ming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471001, China)

Abstract: The research process of hydroxyl-terminated polyether (HTPE) propellants, including the development and production of HTPE binders, comparison between HTPE and hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), aging of HTPE propellants and improving on insensitive property of HTPE propellants were reviewed. It is indicated that HTPE propellants can be used as alternative to HTPB propellants due to its remarkable insensitive property and perfect mechanics performance.

Key words: materials science; hydroxyl-terminated polyether (HTPE) propellant; hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) propellant; insensitive property; mechanics performance; aging

(上接 340 页)

Fluorous Biphasic System and Nitration of Toluene

LI Rui-jun¹, SHI Hong-xin², ZHU Jian-ping², LIU Qiu-ping², XU Jian-guo²

(1. China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;

2. Zhejiang University of Technology, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis-Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Fluorous biphasic system (FBS) formed by organic solvents and perfluorous nonene (PFN) or perfluorous hexane (PFH) and toluene nitration were investigated. The effects of nitration system, reaction time and temperature, perfluorous solvent on yield and ratio of *p*-nitrotoluene to *o*-nitrotoluene ($R_{p/o}$) were studied. PFN or PFH forms binary FBS with ethyl ether, tetrachloromethane, *n*-heptane and toluene respectively. The critical mutual soluble temperature depends on the contents of FBS. The yield is 93.8% and $R_{p/o}$ is 0.66 in toluene nitration or $n_{\text{toluene}} : n_{\text{HNO}_3} : n_{\text{H}_2\text{SO}_4} : n_{\text{PFH}} = 1 : 1 : 0.2 : 2.0$ at 50 °C for 4 h. The perfluorous solvents can be recovered by simple phase separation and reused.

Key words: organic chemistry; fluorous biphasic system (FBS); perfluorous hexane (PFH); perfluorous nonene (PFN); toluene; nitration