

文章编号: 1006-9941(2006)01-0029-03

甲苯的氟两相硝化反应研究(II)

易文斌, 蔡 春

(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要: 制备了全氟辛基磺酸稀土金属盐 $(RE(OPf)_3)$, $RE = La, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu$, 并研究了该催化剂作用下甲苯的氟两相硝化反应。考察了催化剂用量和带有不同配体的稀土金属催化剂对反应的影响。研究表明, $Yb(OPf)_3$ 和 $C_{10}F_{18}$ 分别是最好的催化剂和氟溶剂, 以 $Yb(OPf)_3$ 为催化剂在 $C_{10}F_{18}$ 中甲苯硝化反应得率为 56%, 对位选择性为 45%。含有催化剂的氟相通过简单的相分离, 就可回收利用。

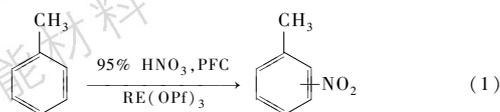
关键词: 有机化学; 氟两相硝化; 全氟溶剂; 全氟辛基磺酸稀土金属盐; 甲苯

中图分类号: TJ55; O625

文献标识码: A

1 引 言

传统的硝化反应用浓硫酸作催化剂, 存在副反应多、产品精制和原料回收难度大、腐蚀设备和增加成本等缺点。近年来, 一种新型的绿色催化剂全氟辛基磺酸稀土金属盐 $(RE(OSO_2C_8F_{17})_3)$, $RE(OPf)_3$ 因其具有易制备、易储藏、易回收、低吸湿性和在氟溶剂中高溶解性等特点, 而倍受研究者关注^[1-5]。另一方面, 目前绿色有机合成化学, 即环境友好的有机合成方法, 已越来越引起人们的重视。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, 是近年来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^[6] 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有有机金属催化剂分离和重复使用^[7]。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。本实验研究了在全氟溶剂(perfluorocarbons, PFC) 中用 $RE(OPf)_3$ ($RE = La, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu$) 催化甲苯的氟两相硝化反应(见式 1), 含有催化剂的氟相通过液-液分离, 不经任何处理即可循环利用。



收稿日期: 2005-05-16; 修回日期: 2005-06-20

基金项目: 国防科工委“十五”预研项目(40406020103)

作者简介: 易文斌(1979-), 男, 博士研究生, 主要研究含能材料及有机医药、农药中间体的合成。e-mail: yiwbin5@163.com

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%; 全氟己烷(C_6F_{14}), 98%; 全氟甲苯(C_7F_8), 98%; 全氟甲基环己烷(C_7F_{14}), 95%; 全氟辛烷(C_8F_{18}), 98%; 1-溴代全氟辛烷($C_8F_{17}Br$), 99%; 六水合氯化镧($LaCl_3 \cdot 6H_2O$), 99%; 六水合氯化镱($YbCl_3 \cdot 6H_2O$), 99.999%; 氧化钐(Sm_2O_3), 99%; 氧化铕(Eu_2O_3), 99.9%; 氧化铽(Tb_2O_3), 99%; 氧化镱(Yb_2O_3), 99.9%; 氧化镨(Lu_2O_3), 99.9%; 全氟辛基磺酸($C_8F_{17}SO_3H$, PFOH), 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; Bomem 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 示差扫描量热仪; Yanagimoto MT3CHN 元素分析仪。

2.2 催化剂的制备

$RE(OPf)_3$ 的制备均参照文献[5]方法进行, 本文仅以 $RE = Yb$ 为例, 对 $Yb(OPf)_3$ 的制备方法进行了陈述。

方法 A: 将一定摩尔比的 $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 PFOH 溶于水中, 水溶液在室温下搅拌; 方法 B: 将一定量 Yb_2O_3 加入到含 PFOH 的水溶液中, 在沸腾条件下搅拌。上述反应生成的白色胶状物, 水洗 pH 值至 6~7, 胶状物在 150 °C 下真空干燥 $Yb(OPf)_3$ 。产物直至 500 °C 没有明确熔点, 在 380 °C 和 450 °C 处有分解峰。

IR(cm^{-1}): 1237(CF_3), 1152(CF_2), 1081(SO_2), 1059(SO_2), 747(S—O), 652(C—S), 528。

等离子体发射光谱 (%) : $C_{24}F_{51}O_9S_3Yb$ 实测值 (计算值) : Yb 9.88 (10.30)。

元素分析 (%) : $C_{24}O_9F_{51}S_3Yb \cdot H_2O$ 实测值 (计算值) : C 17.03 (17.21) ; H 0.18 (0.10)。

2.3 硝化反应

将 $Yb(OPf)_3$ 0.02 g (0.012 mmol) 溶解于 $C_{10}F_{18}$ 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) 分别以碳酸氢钠溶液水洗, 二氯甲烷萃取, 减压蒸馏除去溶剂, 柱层析 (洗脱液, V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 20 : 1), 得到 1.1 g 淡黄色液体硝基甲苯, 得率为 56%。

3 结果与讨论

3.1 各种全氟辛基磺酸稀土盐对反应的影响

$RE(OPf)_3$ 对甲苯硝化反应的影响见表 1。从表 1 中可看出 6 种 $RE(OPf)_3$ 都能有效催化硝化反应。在这些稀土盐中 $Yb(OPf)_3$ 是最好的催化剂, 这是由于 $Yb(OPf)_3$ 的路易斯酸性要强于其它 $RE(OPf)_3$ [1]。以 $Yb(OPf)_3$ 为催化剂在 $C_{10}F_{18}$ 中甲苯硝化反应得率为 56%, 对位选择性为 45%。

表 1 $RE(OPf)_3$ 对硝化反应的影响¹⁾

Table 1 Effect of $RE(OPf)_3$ on the nitration

catalyst	yield/% ²⁾	ratio of $p : m : o$ ³⁾
La(OPf) ₃	41	43 : 1 : 56
Sm(OPf) ₃	41	42 : 1 : 57
Eu(OPf) ₃	45	45 : 1 : 54
Tb(OPf) ₃	46	43 : 1 : 56
Yb(OPf) ₃	56	45 : 1 : 54
Lu(OPf) ₃	46	41 : 1 : 58

Note: 1) All reactions were carried out in $C_{10}F_{18}$ at 80 °C for 8 h.

2) Yields in all tables were isolated yield and based on the nitric acid.

3) Ratios of $p : m : o$ in all tables were determined by GC.

3.2 带有不同配体的稀土催化剂对反应的影响

带有不同配体的稀土金属催化剂对反应的影响结果见表 2。由表 2 可知, $RE(OPf)_3$ 的催化活性要高于相应的三氟甲基磺酸稀土金属盐 ($RE(OSO_2CF_3)_3$), $RE(OTf)_3$ 、 RE_2O_3 和 $RECl_3$ 。研究认为 $RE(OPf)_3$ 比先前报道的 $RE(OTf)_3$ [8] 能更有效地催化硝化反应, 这是因为 $RE(OPf)_3$ 中含有基团 $(-CF_2-CF_2-)_n$, 能有效阻止水分子靠近金属离子中心, 从而保持了路易斯酸的高催化活性。 $RE(OTf)_3$ 催化的硝化反应需在诸如硝

基甲烷 (CH_3NO_2) 和 1,2-二氯乙烷 (CH_2Cl_2) 等对环境不友好的溶剂中进行, 而且反应后 $RE(OTf)_3$ 需通过过滤、洗脱和干燥才能重复利用, 相比起 $RE(OPf)_3$ 催化的氟两相硝化反应中通过液-液分离回收氟相要复杂得多。 $PfOH$ 作催化剂时也能达到一定的效果, 但催化活性不如相应的稀土盐, 而且对位选择性差。

表 2 带有不同配体的稀土盐对反应的影响¹⁾

Table 2 Effect of rare earth metal salts with different ligands on the nitration

catalyst	yield/%	ratio of $p : m : o$
$Yb(OTf)_3$	54	45 : 2 : 53
$Yb(OPf)_3$	44	40 : 3 : 57
$YbCl_3$	33	36 : 4 : 60
Yb_2O_3	32	36 : 4 : 60
$PfOH$	42	42 : 1 : 57
$TfOH$	41	41 : 2 : 58

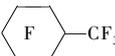
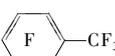
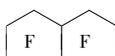
Note: 1) All reactions were carried out in 0.1 mol% catalyst under solventless condition at 100 °C for 6 h.

3.3 全氟溶剂对反应的影响

全氟己烷 (C_6F_{14})、全氟甲苯 (C_7F_8)、全氟甲基环己烷 (C_7F_{14})、全氟辛烷 (C_8F_{18})、1-溴代全氟辛烷 ($C_8F_{17}Br$) 和全氟萘烷 ($C_{10}F_{18}$, 顺式和反式的混合物) 作为全氟溶剂进行硝化反应的结果列于表 3。由表 3 可见, 不同全氟溶剂对得率和对位选择性影响很大。 C_6F_{14} 和 C_7F_8 室温下能和甲苯互溶, 无法回收氟相; C_7F_{14} (b. p. 76 °C) 极易挥发, 操作过程中氟相损失很大; C_8F_{18} 和 $C_8F_{17}Br$ 存在得率低、对位选择性低、价格昂贵的缺点; $C_{10}F_{18}$ 具有高对位选择性、价格相对便宜和氟相循环利用率高等特点, 适合于作硝化反应溶剂。

表 3 全氟溶剂对反应的影响

Table 3 Effect of fluorinated solvent on the nitration

PFC	yield/%	ratio of $p : m : o$
$CF_3(CF_2)_4CF_3$	51	39 : 1 : 60
	57	48 : 0 : 52
	43	42 : 1 : 57
$CF_3(CF_2)_6CF_3$	49	40 : 2 : 58
$CF_3(CF_2)_6CF_2Br$	42	42 : 1 : 57
	56	45 : 1 : 54

Note: 1) All reactions were carried out at 80 °C for 8 h.

3.4 催化剂用量对反应的影响

用 $\text{Yb}(\text{OPf})_3$ 作催化剂对甲苯进行氟两相硝化, 改变催化剂的用量(催化剂和硝酸的摩尔百分比), 反应结果见表 4。由表 4 可见, 催化剂用量增加, 一硝基甲苯得率和对位异构体比例随之增加, 但从 0.075 mol% 到 0.1 mol% 时增加幅度较大, 0.1 mol% 以上, 再增加催化剂用量, 硝化产物和对位异构体比例增加幅度较小, 所以催化剂用量以 0.1 mol% 为宜。

表 4 催化剂用量对反应影响

Table 4 Effect of catalyst amount on the nitration

catalyst amount/mol%	yield/%	ratio of <i>p</i> : <i>m</i> : <i>o</i>
0.025	35	60 : 1 : 39
0.05	36	58 : 1 : 41
0.075	41	56 : 1 : 43
0.1	56	54 : 1 : 45
0.125	57	54 : 1 : 45
0.15	57	54 : 1 : 45

Note: All reactions were carried out in $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ at 80 °C for 8 h.

4 结 论

在全氟溶剂中, 以 $\text{RE}(\text{OPf})_3$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 为催化剂, 能有效进行甲苯的氟两相硝化。含有催化剂的氟相通过简单的相分离, 就可回收利用。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] Hanamoto I, Sugimoto Y, Yong Z J. Scandium(III) perfluorooctanesulfonate [$\text{Sc}(\text{OPf})_3$]: A novel catalyst for the hetero Diels-Alder reaction of aldehydes with non-activated dienes[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1997, 70: 1421 - 1426.
- [2] Nakanob H, Kitazume T. Friedel-Crafts reaction in fluoruous fluids[J]. *Green Chemistry*, 1999. 179 - 181.
- [3] SHI Min, CUI Shi-cong. Friedel-Crafts reaction catalyzed by perfluorinated rare earth metal salts[J]. *J Fluorine Chem*, 2002, 116: 143 - 147.
- [4] SHI Min, CUI Shi-cong. Electrophilic aromatic nitration using perfluorinated rare earth metal salts in fluoruous phase[J]. *Chem Commun*, 2002, (9): 994 - 995.
- [5] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究(I) [J]. 含能材料, 2005, 13(1): 52 - 54.
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluoruous bilphasic system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 52 - 54.
- [6] Horvath T H, Rabai J. Facile catalyst separation without water: Fluoruous biphasic hydroformylation of olefins[J]. *Science*, 1994, 266: 72.
- [7] 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.
- [8] Francis J W, Anthony G M B, Braddock D C, et al. Tris(trifluoromethanesulfonyl) methide (" Triflide ") anion: Convenient preparation, X-ray crystal structures, and exceptional catalytic activity as a counterion with Ytterbium(III) and Scandium(III) [J]. *J Org Chem*, 1999, 64: 2910 - 2913.

Nitration of Toluene with Fluorous Biphasic System (II)

YI Wen-bin, CAI Chun

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

Abstract: The catalyst of rare earth(III) perfluorooctanesulfonates ($\text{RE}(\text{OPf})_3$, $\text{RE} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$) were prepared for the nitration of toluene in fluoruous biphasic system. Perfluorohexane (C_6F_{14}), perfluoro- methylcyclohexane (C_7F_{14}), perfluorotoluene (C_7F_8), perfluorooctane (C_8F_{18}), perfluorooctyl bromide ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$) or perfluorodecalin ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$, cis and trans-mixture) were used as fluoruous solvent respectively for this reaction. Effects of rare earth metal salts with different ligands and amount of the catalyst on the reaction were studied. The results show that $\text{Yb}(\text{OPf})_3$ and $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ are the best catalyst and fluoruous solvent respectively. The yield of nitration of toluene is 56% by using $\text{Yb}(\text{OPf})_3$ as a catalyst and $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ as a fluoruous solvent, and para-selectivity is 45%; By simple separation of the fluoruous phase containing only catalyst, nitration can be repeated many times.

Key words: organic chemistry; nitration with fluoruous biphasic system; perfluorocarbon; rare earth(III) perfluorooctanesulfonate; toluene