

离子交换与吸附, 1998, 14(4), 285~288
ION EXCHANGE AND ADSORPTION

钕离聚体在邻硝基苯酚合成中的催化作用

王洪祚 刘世勇 王颖

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

摘 要

首次以钕离聚体用作苯酚硝化合成邻硝基苯酚的高分子催化剂, 在硝化反应中, 显示了其高选择性、高转化率、可重复使用、环境污染小及操作简便的特点。

关键词: 钕离聚体 邻硝基苯酚 高分子催化剂

邻硝基苯酚, 是一种十分重要的化学试剂和有机合成中间体。它的传统硝化剂是 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合物, 其硝化产率为邻位 30%, 对位 20%^[1]; 也有采用石墨硝酸^[2]以及四硝基甲烷—水体系^[3], 三氟乙酸— NaNO_3 体系^[4]的。最近有采用溶于硝酸中的硝酸钠, 亚硝酸钠在氮的低价氧化物的存在下催化合成的报道^[5]。上述这些方法都不同程度存在着易氧化, 选择性不好, 易于进行多位硝化, 腐蚀设备及污染环境等缺点。

离聚体是一类在高分子主链上含有可离子化基团 (< 15mol%) 并为相应反离子部分或全部中和的新型高分子材料。我们在对过渡金属及稀土金属离聚体的合成、精细结构和化学物理功能表征及应用开拓等系统研究中^[6-8], 发现钕离聚体对邻硝基苯酚的合成具有良好的催化功能, 其选择性好、产率高、污染小、易分离、制法简单, 且重复使用仍具有良好活性, 它不仅是一类很有意义的高分子催化剂, 而且这一特性为离聚体在基本有机合成中的应用开发, 显示了又一新的前景。

实验部分

1. 主要仪器及试剂

以苯乙烯与丙烯酸共聚物 $[\text{P}(\text{St}-\text{CO}-\text{AA})]$ 为预聚物的钕离聚体, 由本研究室自制, 其羧基摩尔含量为 13.63%, 中和度为 100%。

苯酚、盐酸、硝酸钠, 石油醚 (30—60℃) 及乙醚分别为分析纯及化学纯试剂, 未处理。

103 型气相色谱仪, 柱长 2m, 填装 40—60 目分子筛, FFAP 固定液, 产物经氢火焰离子检测器检测。

2. 硝基苯酚的合成及离聚体催化效果的测定

· 国家自然科学基金资助项目 (29477272)

本文收到日期: 1997 年 1 月 9 日

称取计算量的硝酸钠溶于一定量蒸馏水中,用盐酸调节和控制一定酸度后,加入适量溶于有机溶剂中的苯酚及离聚体,于室温下搅拌反应7h,用 CHCl_3 抽提产物及剩余反应物,用气相色谱跟踪分析产物含量,经水蒸汽蒸馏和重结晶得到纯净产物后,计算转化率及产率。

结果与讨论

1. 催化剂表征

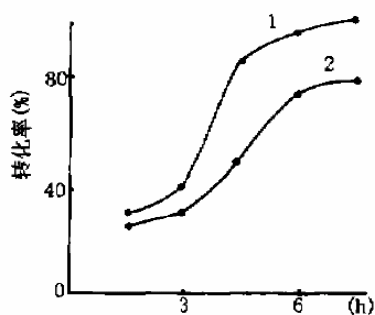
离聚体为淡紫红色固状物,羧基摩尔含量为13.63%,中和度为100%,预聚物分子量为 4.76×10^4 。红外光谱表明,离聚体形成后预聚物中 1700cm^{-1} 处的羧基二聚体的特征吸收及 2900cm^{-1} 处的羧基缔合作用的O-H特征吸收消失,在 1630cm^{-1} 处出现一强的 COO^- 基团的不对称振动的特征吸收峰,这说明羧基上的氢离子已被 Nd^{3+} 完全中和, Nd^{3+} 与羟基以较强的离子键配位结合。

2. 反应时间对邻硝基苯酚合成反应影响

收率和转化率随反应时间的变化见图1,由图可见,反应7h后,反应已近乎完全,其中邻硝基苯酚色谱产率已达80%(分离产率为60%)再延长反应时间对提高产率贡献已不大,为避免可能的副反应增多,一般反应8小时即可。

3. 溶剂的选择及影响

在相同条件下,分别采用乙醚和石油醚($30^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$)二类不同溶剂进行反应,发现对产率并无明显影响。但是从图2可见,乙醚用量增大,产率略有增大,这是由于有机相能使离聚体更好地溶胀,增强了催化效果,增量过大则会由于有机相中苯酚浓度相应降低,而又会影响反应速率增大。因此在水-有机溶剂两相体系中,有机溶剂用量的增加造成的综合结果对产率影响不是很大,为节约能源及后处理方便,在本实验条件下选择30ml较好。



1. 按苯酚计总收率; 2. 为邻硝基苯酚收率

图1 转化率与反应时间关系

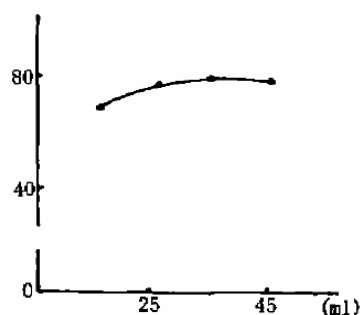


图2 乙醚用量与产物收率关系

4. 酸度的影响

从图3可见,一个明显的趋势是随酸度提高,邻位产物产率迅速增大,这表明,在本实验

条件下,即使在弱酸情况下硝化反应也能进行,酸度达 0.5eq. 后,邻硝基苯酚产率已几乎达最大值,在盐酸—水等体积的情况下已足以使硝化反应有效进行。

5. 催化剂用量的影响

在同等条件下不同离聚体用量对反应影响如图 4 所示。催化剂用量少反应速度慢,产率不高,随用量增加收率提高,达一定值后又趋下降。这可能是因为催化剂经浸泡溶胀,其表面及内部逐步吸附了部分产物所致。本实验条件下其适宜用量为 0.6g。

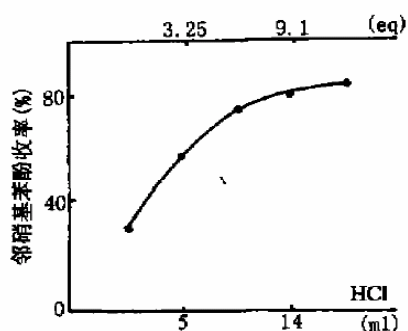


图3 酸度与产物收率关系

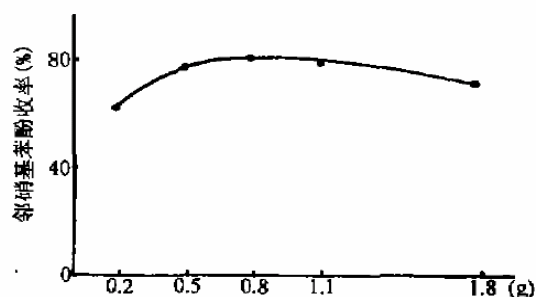


图4 离聚体用量与产物收率关系

6. 回收离聚体的重复使用性能

在同等条件下将回收分离并净化的高聚体重作催化剂进行硝化反应,其结果如图 5 所示。实验表明经多次重复使用它仍具有良好的活性,反映了离聚体中中心铈离子在反应中其价态结构均未发生变化,在离聚体中的多重离子对及离子微区十分稳定,因而在多次重复使用中仍显示较高的催化活性。虽然此类高分子催化剂与相应的低分子 NdCl_3 催化剂的对比实验表明,其催化活性(后者色谱为产率 82%)相近,但此处显示的能易于分离回收并重复使用,却正是小分子催化剂所不具备的特点。

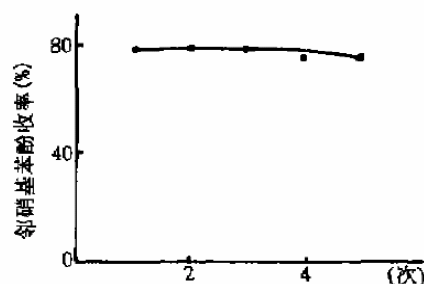


图5 离聚体重复使用时催化活性

7. 催化反应机理探讨

由于离聚体中极性多重离子对的存在,及其相互聚集形成的离子微区分散在聚合物母体的非极性区域中,在有机—水两相混合溶剂存在下,有机组份对母体的溶胀及离子微区的吸水性促进了相间转移,使酚及水小分子易于渗入,与中心铈离子配位络合,促进了

$\text{HO}^- - \text{NO}_2^+$ 与中心离子的接近及在酸性介质中的离解: $\text{HO} - \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Nd}^{3+}} \text{HO}^- - \text{NO}_2^+$, 产生的 NO_2^+ 的氧上的孤对电子, 不仅与酚羟基上氧的孤对电子一样参与了与中心铈离子的空轨道配位, 而且易于与由于酚羟基较强的给电子共轭效应而提高了亲核能力的苯环作用, 但在定位时, 由于离聚体母体的位阻显示出的独特的大分子效应, 迫使 NO_2^+ 优先对酚羟基在空间较近的位置进攻, 因而有利于 NO_2^+ 对苯酚环上邻位进行亲电取代反应, 优先生成邻硝基苯酚。进行的相应小分子催化剂的对比试验表明, 由于没有大分子效应影响, 是不具备此反应特征的。

这一反应由于无需使用传统的浓硫酸或混合酸, 因而大大减少了苯酚易被氧化而降低产率及腐蚀设备的缺点, 同时生成的邻硝基苯酚中, 因为相邻基团中羟基的氢与硝基中的氧通过未共用电子对形成分子内氢键而生成螯环分子, 它不溶于水, 且沸点较低, 挥发度较高, 因而可方便地用水蒸汽蒸馏法与对硝基苯酚分离。

参考文献

- [1] Vogel's A., *Textbook of practical Chemistry*, 4th edition, Longman, London, New York, 1978, 746
- [2] Alazard J. P., Kagen H. B., *Bull. Soc. Chim.*, France, 1977, 499
- [3] Thomas C. B., Gregory M. J., *J. A. C. S.*, 1968, 90, 1612
- [4] Spitzer A., *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3936
- [5] Ross D. S., *J. C. S. Chem. Comm.*, 1980, 532
- [6] 王洪祚, 廖冬生, 王颖, *高分子学报*, 1993, 6, 641
- [7] 王洪祚, 杨延武, 钱保功, 姚松年, *高分子学报*, 1990, 6, 667
- [8] 王洪祚, 宋桂珍, *高分子学报*, 1991, 6, 733

THE CATALYSIS OF Nd - IONOMER IN THE SYNTHESIS OF O - NITROPHENOL

Wang Hongzuo Liu Shiyong Wang Ying
(Institute of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

ABSTRACT

In this paper, Nd ionomer was first used as catalyst in the nitration of phenol. There is two phase system, in the presence of HCl and moderate amount of ionomer, phenol is converted to nitro - phenol with high selectivity and yield. The chromatographic yield is 80% and the isolating yield attains to be 60%. The quality of reuse of the ionomer catalyst is excellent. The "macromolecular effect" is quoted and the possible reaction mechanism is propounded.

Keywords: Nd ionomer, o - Nitrophenol, Polymer catalyst