

诸昌武, 菅盘铭. 对硝基苯甲醚催化合成工艺[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(12): 410-412.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.12.125

对硝基苯甲醚催化合成工艺

诸昌武^{1,2}, 菅盘铭²

(1. 扬州工业职业技术学院, 江苏扬州 225127; 2. 扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002)

摘要:以对硝基氯苯为原料, 研究对硝基苯甲醚的合成工艺。通过选择不同的相转移催化剂考察其对反应速率的影响, 同时探讨反应温度、反应时间、甲醇及氧化钙加入量等因素对产率的影响, 从而得到最佳的工艺参数。研究结果表明: 十六烷基三甲基溴化铵、四丁基氯化铵、聚乙二醇 (PEG-400) 3 种相转移催化剂中, 聚乙二醇 (PEG400) 最为合适; 最佳反应条件为: $n(\text{对硝基氯苯}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{CaO}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{聚乙二醇}) = 1 : 0.3 : 1.2 : 11 : 0.03$, 反应温度为 70 ℃, 反应时间 5 h。最佳条件下, 对硝基苯甲醚收率为 97.2%, 纯度为 99%。

关键词: 对硝基氯苯; 甲氧基化; 对硝基苯甲醚; 工艺参数; 合成工艺; IR 表征

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)12-0410-03

对硝基苯甲醚 (PNA) 别称对硝基茴香醚, 是合成农药、医药、有机染料、颜料等的中间体, 用于制备多种农药、染料、医药、食品添加剂, 常温下为黄色棱柱体结晶, 工业上对其需求量较多, 是工业生产中合成对氨基苯甲醚的重要原料, 对氨基苯甲醚被广泛用于合成香料、农药及橡胶助剂^[1-2]。对硝基苯甲醚传统生产方法是对硝基氯苯在大量无机碱作用下, 经甲氧基化制得, 但该工艺存在甲醇消耗量大、反应时间长、反应收率低、副产物生成量大、环境污染严重等问题^[3]。目前对硝基苯甲醚的催化合成研究主要集中在相转移催化剂的使用上, 常用的相转移催化剂包括季铵盐类、聚乙二醇, 两者的产物收率均可以达到 90% 以上, 因此大多数学者认为, 应用相转移催化技术来优化反应能取得明显的效果, 季铵盐虽然不太稳定, 但却是相转移催化剂中研究最早且应用较为广泛的一类, 聚乙二醇及其开链醚具有类似于冠醚的性质, 具有

化学稳定性好、无毒、反应条件温和等特点, 是一类新型的相转移催化剂, 受到研究人员的广泛关注^[4-5]。本研究以对硝基氯苯为原料, 研究对硝基苯甲醚的合成工艺, 通过选择不同的相转移催化剂考察其对反应速率的影响, 旨在为对硝基苯甲醚在工业中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验原理

以对硝基氯苯为原料, 在甲醇、氢氧化钠、氧化钙混合作用下, 以聚乙二醇 (PEG-400) 为相催化剂, 加速分解甲醇钙, 使实际参加反应的负离子 OCH_3^- 从水相转移到有机相中, 并与对硝基氯苯发生反应, 把反应中生成的 Cl^- 从有机相转移到水相中, 在大幅提高反应效率的同时也提高了产物的质量、收率。反应机理如图 1 所示^[6]:

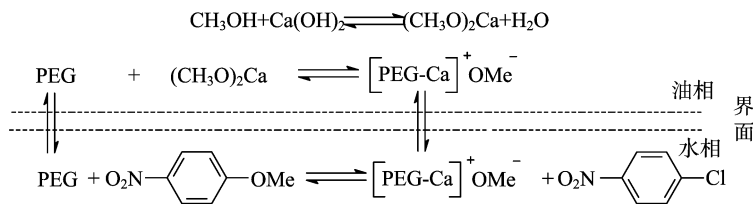


图1 采用聚乙二醇为相转移催化剂由对氯硝基苯制备对硝基苯甲醚的反应过程

1.2 试验试剂与仪器

对硝基氯苯 (化学纯, 江苏扬农化工集团有限公司); 甲醇、氢氧化钠、无水氯化钙、十六烷基三甲基溴化铵、四丁基氯化铵、聚乙二醇 (PEG-400) 均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)。JJ-1 电动搅拌器 (金坛市盛威实验仪器厂)、SHZ-3 循环水真空泵 (河南省巩义市电子仪器厂)、EL204 电子天平 (上海精密科学仪器有限公司)、SP-6800A 气相色谱仪 (山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)、YRT-3 型熔点仪

(上海精密科学仪器有限公司)、Bruker Tensor 27 傅里叶红外光谱仪 (德国 Bruker 公司)。

1.3 试验方法

在装有回流冷凝管、温度计、机械搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中依次加入 20.0 g (0.125 mol) 对硝基氯苯、45 mL 甲醇、8.5 g 氧化钙。装上电动搅拌器、回流冷凝管, 用电热套缓慢加热升温并快速搅拌, 当温度升到 70 ℃ 后恒温保持反应 5 h。趁热过滤, 并用少量热甲醇洗涤滤饼 3 次, 滤液冷却析出固体对硝基苯甲醚。抽滤, 并水洗 3 次。经 50 ℃ 干燥得到淡黄色针状固体, 称质量、测定熔点并进行色谱、红外等分析测试。

1.4 分析及检测方法

根据气相色谱各相对校正因子值, 用面积归一化法测定

收稿日期: 2015-07-06

作者简介: 诸昌武 (1982—), 男, 江苏扬州人, 硕士, 讲师, 从事化学化工研究。E-mail: 21013536@qq.com。

产物中各组分含量。

色谱柱:SE-30 毛细管色谱柱[100% 甲基聚硅氧烷(胶体)键合型非极性固定相,长度 30 m,内径 0.6 μm]。检测器:FID;载气:氮气;载气流量:20~30 mL/min;柱温:200 $^{\circ}\text{C}$;进料口温度:220 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度:220 $^{\circ}\text{C}$ 。红外操作条件:测试波数范围为 4 000~400 cm^{-1} ;波数精度 $\leq 0.1 \text{ cm}^{-1}$;分辨率 $<0.3 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与分析

为优化反应条件,对催化剂、甲醇用量、氧化钙用量及反应温度进行研究,得到对硝基苯甲醚生产最优化工艺参数。

2.1 不同相转移催化剂对产物收率的影响

考察了十六烷基三甲基溴化铵、四丁基溴化铵、聚乙二醇(PEG-400)3 种不同相转移催化剂的催化性能(表 1)。结果表明,3 种催化剂的催化活性排序为:四丁基溴化铵>聚乙二醇>十六烷基三甲基溴化铵。四丁基溴化铵与十六烷基三甲基溴化铵的阴离子相同,阳离子有效半径相同,但四丁基溴化铵的阳离子有效碳原子数略高,而且四丁基溴化铵属于对称结构,因此四丁基溴化铵的催化效果好于十六烷基三甲基溴化铵。此外,由于十六烷基三甲基溴化铵的阳离子有效碳原子数大于 16,亲油性太强,因此,四丁基溴化铵的催化效果好于十六烷基三甲基溴化铵^[7-8]。但是由于四丁基溴化铵价格太贵,从经济的角度考虑最终选用聚乙二醇为相转移催化剂。

表 1 不同相转移催化剂对产物收率的影响

相转移催化剂	产品质量(g)	收率(%)
无相转移催化剂	14.4	74.09
四丁基溴化铵	18.7	95.68
十六烷基三甲基溴化铵	15.1	77.48
聚乙二醇(PEG-400)	15.5	79.13

注:反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 5 h。

2.2 甲醇用量对产物收率的影响

甲醇是反应物之一,需要适当过量才能保证反应进行完全,同时,甲醇也作为有机相溶剂,能够保证反应顺利进行^[9-12]。考察甲醇用量对反应性能的影响(表 2)。结果表明,加大甲醇用量后,产物收率明显增加,使用聚乙二醇作为催化剂时,产物的收率一直高于十六烷基三甲基溴化铵催化反应的收率。当甲醇用量达到 55 mL 时,聚乙二醇作为催化剂的收率已经超过四丁基溴化铵,从成本角度考虑,选用聚乙二醇作为催化剂。当甲醇用量为 60 mL 时,产物产量有所下降,这可能是由于部分产物溶解于甲醇中,处理时候损失掉了,反应成本也会增加。当甲醇用量较低时,反应过程中体系产生大量固体,黏度增大,导致体系搅拌不充分,容易形成局部反应剧烈等不稳定状况,收率也会下降。综合考虑,甲醇用量以 55 mL 为宜。

2.3 氧化钙加入量对产物收率的影响

通过加入一定量的氧化钙,可以减少氢氧化钠的用量,降低反应成本。氧化钙的存在能够除去原料中微量的水,反应过程中也会有水生成,氧化钙也可以与之相结合生成氢氧化钙,使反应向正方向进行,氢氧化钙在该反应体系中也可以参

表 2 甲醇用量对产物收率的影响

甲醇用量(mL)	无催化剂收率(%)	十六烷基三甲基溴化铵作催化剂收率(%)	聚乙二醇作催化剂收率(%)
35	74.09	77.48	79.59
45	84.67	87.64	91.87
55	87.68	88.91	98.22
60			96.13

注:反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 5 h。

与该反应生成氯化钙和水,对整个反应体系有一定的催化促进作用。反应结束可以采用热过滤将固体杂质、水溶性氯化物除去。加入无水氧化钙,考察其用量对产品收率的影响,结果(图 2)表明,当氧化钙用量过高的时候,收率会下降,这可能是由于氧化钙和水作用会放出大量热,若氧化钙加入量过多会使得反应温度难以控制;另氧化钙的加入量过多,形成的氢氧化钙呈黏稠状态,包在反应物和催化剂的表面,影响反应的继续进行,因此,最终选用氧化钙的用量为 8.5 g。

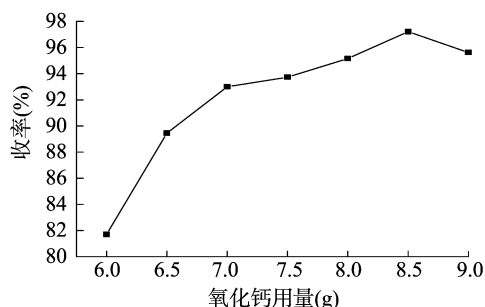


图2 氧化钙用量对反应的影响

2.4 反应温度对反应的影响

取对硝基氯苯 20.0 g(0.125 mol)、55 mL 甲醇、1.5 g 氢氧化钠、8.5 g 氧化钙,加入 1.5 g 催化剂 PEG-400,反应完毕后,趁热过滤,弃去滤饼层,滤液加入适量冷水冷却结晶,抽滤,水洗多次,干燥,考察反应温度对产物收率的影响(图 3)。由图 3 可看出,反应温度对对硝基苯甲醚的收率有明显影响,当温度为 65 $^{\circ}\text{C}$ 的时候,收率明显提高,当温度达 70 $^{\circ}\text{C}$,原料几乎可以完全转化,且产率较高,继续升温至 75 $^{\circ}\text{C}$,反应体系开始回流,甲醇含量减少,收率降低,反应收率无明显影响。考虑到能耗和体系的稳定,确定 70 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳反应温度。

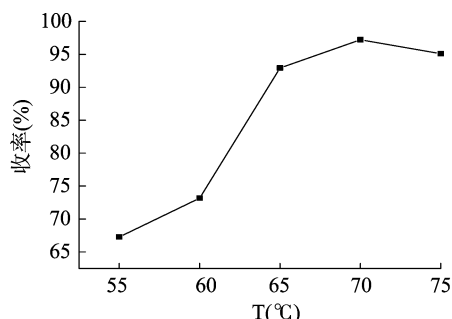


图3 反应温度对反应的影响

3 对硝基苯甲醚的 IR 表征

对硝基氯苯和产物的 IR 简略说明主要特征峰分析结果如图 4、图 5 所示。从图 4 可看出,1 056.69、952.74 cm^{-1} 2 个谱带分别是 $\nu(\text{Ar}-\text{Cl}, \text{as})$ 和 $\nu(\text{Ar}-\text{Cl}, \text{s})$ 的吸收带,证明

苯环上有氯原子取代,说明化合物是对硝基氯苯。从图 5 可看出,1 056.69、952.74 cm^{-1} 2 个谱带消失,进而产生 3 020.90、2 868.84、1 358.22、1 147.21 cm^{-1} 4 处吸收带,其中 3 020.90、2 868.84 cm^{-1} 2 个谱带分别是 $\nu(\text{—CH}_3, \text{as})$ 和

$\nu(\text{—CH}_3, \text{s})$ 的吸收带;1 358.22、1 147.21 cm^{-1} 2 个谱带分别是 $\nu(\text{Ar—O—C, as})$ 和 $\nu(\text{Ar—O—C, s})$ 吸收带。其他吸收峰大致不变,由此可以断定对硝基氯苯经过甲氧基化,得到了对硝基苯甲醚。

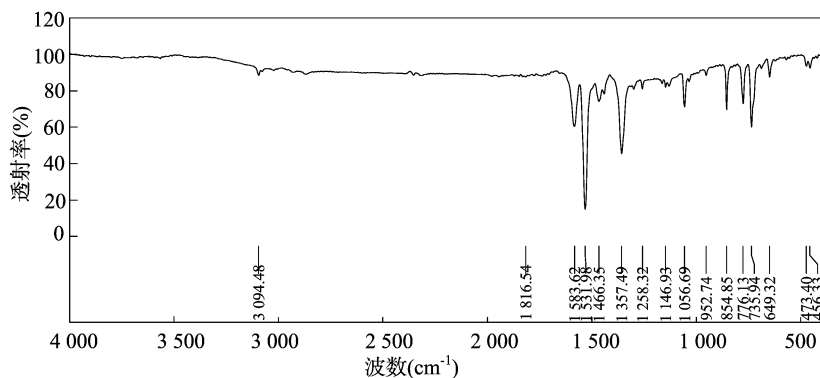


图4 对硝基氯苯的红外谱图

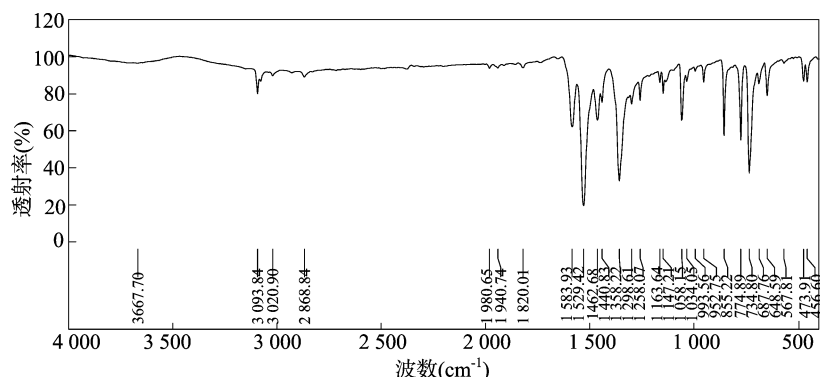


图5 对硝基苯甲醚的红外谱图

3 结论

本研究结果表明,对硝基苯甲醚的甲氧基化反应,四丁基溴化铵相转移催化剂催化活性最高,对本反应体系效果较好;但由于原料价格高生产成本增加,所以选择聚乙二醇作为催化剂,转化率、选择性都很好,最佳试验条件为 $n(\text{对硝基氯苯}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{CaO}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{聚乙二醇}) = 1 : 0.3 : 1.2 : 11 : 0.03$,反应温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 5 h,对硝基苯甲醚收率为 97.2%,纯度为 99.0%,产品熔点 54.1 $^{\circ}\text{C}$,与前人研究结果^[13]一致。与传统工艺相比,选用 PEG-400 作为相转移催化剂,反应条件温和,选择性好,缩短了反应时间。同时 PEG-400 来源充足,价格低廉,具有较高结构稳定性,毒性小,有利于工业生产。该反应后处理简便,产物纯度高,符合工业化生产要求。

参考文献:

- [1] 章思规. 精细有机化学品技术手册:上册[M]. 北京:科学出版社,1991.
- [2] 王金玲,刘登才,尹业平. 2-氨基-4,6-双(二氟甲氧基)嘧啶的合成[J]. 农药,2008,47(5):346-347.
- [3] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998.

- [4] Yadav G D, Naik S S. Novelities of liquid-liquid-liquid phase transfer catalysis:alkoxylation of p-chloronitrobenzene[J]. Catalysis Today,2001,66 (2/3/4):345-354.
- [5] 章亚东,高晓蕾,蒋登高,等. 季铵盐相转移催化合成对硝基苯甲醚工艺研究[J]. 精细石油化工,2002(4):6-10.
- [6] 褚斐,杨祥,周朝听. 聚乙二醇相转移催化法制备对硝基苯甲醚[J]. 化学与生物工程,2007,24(12):27-29.
- [7] Yadav G D, Jadhav Y B, Sengupta S. Selectivity engineered phase transfer catalysis in the synthesis of fine chemicals: reactions of p-chloronitrobenzene with sodium sulphide[J]. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical,2003,200 (1/2):117-129.
- [8] 董强,梅华,陈亚飞. 三相相转移催化法精制粗间二硝基苯[J]. 精细化工,2012,29(3):258-261.
- [9] 俞善信,文瑞明. 相转移催化合成对硝基苯甲醚[J]. 精细化工中间体,2003,33(5):19-20,34-57.
- [10] 余志兵,李庶心,冯艳菊,等. N-甲基-5-甲氧基-2-硝基苯胺的合成[J]. 应用科技,2007,34(5):54-56.
- [11] 陈存武,姚厚军,李艳,等. 尿素包合法富集盐肤木油中多烯脂肪酸的条件优化[J]. 江苏农业科学,2014,42(6):269-270.
- [12] 张忠. 苦荞麦麦麸中槲皮素的提取[J]. 江苏农业科学,2013,41(2):226-228.
- [13] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京:北京理工大学出版社,1992.