

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

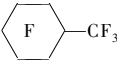
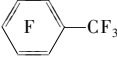
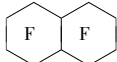
Note: 1) All reactions were carried out in 0.1 mol% catalyst under solventless condition at 100 °C for 6 h.

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}), perfluoro-toluene (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