

催化羟基化制备 2,5-二甲基苯酚的研究

王 晓, 张天永*, 李 彬, 何 萌, 史慧贤

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘 要: 由 2-萘酚经亚硝化、加成、络合、中和反应合成了 C. I. 颜料绿 8(简称 PG8)。考察了对二甲苯/ H_2O_2 直接羟基化制备 2, 5-二甲基苯酚反应中 PG8 催化性能。结果表明该催化剂具有一定的催化活性。研究了催化剂用量、反应温度、反应时间、反应物摩尔比、溶剂等对催化剂活性的影响。20.0 mL 乙腈溶剂, 0.1 g 催化剂, H_2O_2 与对二甲苯摩尔比为 5, 温度 60 $^\circ\text{C}$, 反应 5 h, 对二甲苯的转化率达到 55.9%, 2, 5-二甲基苯酚的收率达到 10.1%。

关 键 词: 颜料绿 8; 羟基化; 对二甲苯; H_2O_2 ; 2, 5-二甲基苯酚

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

2,5-二甲基苯酚是一种重要的有机合成中间体。主要用于生产降血脂药吉非罗齐、橡胶防老剂、显影剂、染料中间体。以对二甲苯为原料合成 2,5-二甲基苯酚的方法国内有一些文献报道。张传新等^[1]以对二甲苯为原料, 经 3 步反应合成了 2,5-二甲基苯酚, 总收率为 36.3%。汤卫平^[2]将二甲苯经磺化、碱熔制备 2, 5-二甲基苯酚, 收率达 75%。刘登科^[3]等将二甲苯与混酸(硝酸/浓硫酸)经硝化反应、钨炭-甲酸铵催化氢转移还原反应、重氮化/水解反应, 最终制得 2,5-二甲基苯酚, 总收率达 47%。但这些方法都存在反应步骤多、污染严重、原子利用率低的问题。研究 2,5-二甲基苯酚的一步催化羟基化合成方法具有重要意义。

随着绿色化学观念的深入, 考虑到提高反应的原子经济性和绿色性, 以绿色环保的 H_2O_2 作为氧化剂的催化羟基化过程被认为是很有前途的工艺路线之一。近年来, 化学家对苯和苯酚的直接羟基化的研究较多^[4-7]。但是对二甲苯直接羟基化制备 2, 5-二甲基苯酚的研究较少。如 H. H. Monfared 等^[8]将 Fe^{3+} 固载于中性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 并用其催化对二甲苯直接羟基化, 对二甲苯的转化率是 24%, 2,5-二甲基苯酚的收率是 13%。G. A. Olah 等^[9]人以 HF/BF_3 超酸体系为介质, H_2O_2 为亲电羟基化试剂研究了二甲苯的直接羟基化, 只有低于 1% 的副产物生成, 2, 5-二甲基苯酚的产率达到 50%, 但该

体系存在难于控制、超酸腐蚀性强、难重复利用的缺点。K. Bahranowski^[10]等研究了 Cu 掺杂/柱状氧化铝-蒙脱土/ H_2O_2 体系的催化活性, 2,5-二甲基苯酚收率达 53%, 但是同时产生 43% 的醛类, 选择性性较差。

含铁元素的络合物催化剂是芳香化合物羟基化的很好的催化剂, 最早的是芬顿试剂, 以后得到了很大发展。如 Fe^{2+} -倍酸和焦倍酸催化体系^[11]以及 Karakhanov 等^[12]首先将环氧乙烷、环氧丙烷以及环氧苯乙烯等聚合物用邻苯二酚进行改性, 然后负载铁盐, 得到一个外层亲水而内侧疏水的催化剂。

本文使用的催化剂 C. I. 颜料绿 8(简称 PG8), 主要用作亚硝基类绿色颜料, 由 1-亚硝基-2-萘酚的互变异构体与亚铁盐络合而成(结构见图 1)。价格低廉, 制备方法简单。采用 PG8 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 使对二甲苯一步催化羟基化合成了 2,5-二甲基苯酚, 对二甲苯转化率 55.9%, 2,5-二甲基苯酚收率 10.1%。本研究未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 2-萘酚(工业品 98.5%, 山东基德医药化工科技有限公司); 氢氧化钠、亚硝酸钠、焦亚硫酸钠、七水合硫酸亚铁、无水碳酸钠、对二甲苯、30% H_2O_2 (均为 A. R, 天津大学科威公司); 浓

收稿日期: 2011-04-27; 修回日期: 2011-06-10.

基金项目: 天津市应用基础研究计划(07JCZDIC01700)。

作者简介: 王 晓(1985-), 女, 在读博士生, E-mail: ujn_wangxiao@163.com.

* 通讯联系人, E-mail: tyzhang@tju.edu.cn.

盐酸(A. R, 固安县清远化工厂); 40% 土耳其红油(工业品, 山东济南云翔化工有限公司)

1.1.2 仪器 DF-1019 型水浴锅(河南爱博特科技发展有限公司); GB-1 电动搅拌调速器(天津市华兴科学仪器厂); BS150M 电子天平(上海友声电子衡器天津分公司); Agilent 6890N 型气相色谱分

析仪; NICOLET 380 傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific).

1.2 催化剂 PG8 的制备

合成 PG8 的步骤分为: 2-萘酚的亚硝化、加成、络合、中和分解反应^[13]. 化学反应式如图 1 所示.

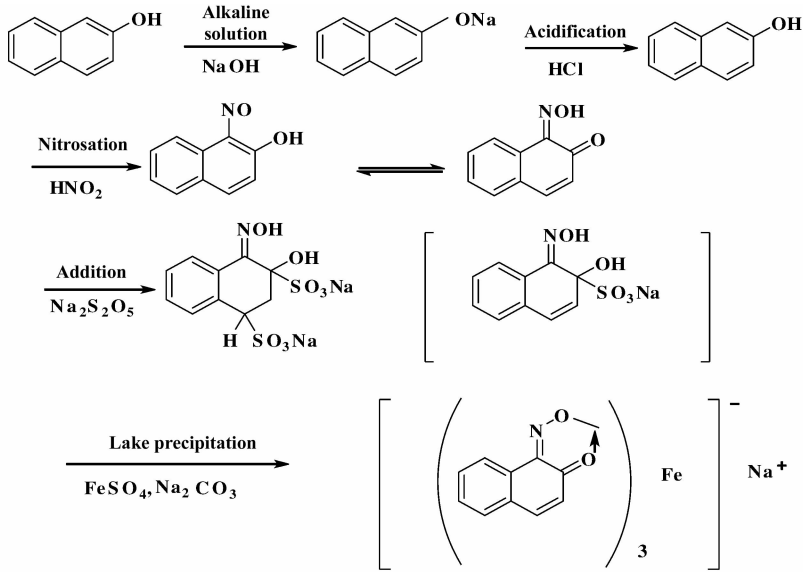


图 1 PG8 的合成反应式
Fig. 1 Synthesis of PG8

1.2.1 亚硝化反应: 1-亚硝基-2-萘酚的制备 在四口瓶中, 依次加入水 80 mL 和固体 NaOH 4.8 g, 再加入土耳其红油 0.4 g, 搅拌溶清. 然后加热至 30-40 ℃, 在良好搅拌下加入 2-萘酚 14.6 g, 搅拌 30 min 使之完全溶解, 加少量冰降温到 10 ℃左右.

取浓盐酸 10.6 mL(0.115 mol)滴加入四口瓶中, 约 20 min 滴完, 使 2-萘酚析出, 随时补加冷水保持稠度适当, 以获得精细结晶的 2-萘酚颗粒. 酸析终点 pH = 7, 温度 20 ℃左右.

将配制的 NaNO₂ 溶液(NaNO₂ 6.8 g、H₂O 50 mL)缓慢加入上述溶液中. 然后降温至 0 ℃. 量取浓盐酸 9.7 mL(0.106 mol), 在良好搅拌下均匀缓慢地滴加入四口瓶中(约 1.5 h 加完), 此过程保持温度 0-2 ℃(冰水浴).

继续搅拌 1 h, 使未反应的 2-萘酚能完成亚硝化, 直到反应液对淀粉碘化钾试纸斑点颜色反应显极微蓝色, 刚果红试纸显蓝色为亚硝化终点.

1.2.2 加成反应: 媒染绿的制备 先配制好 NaOH 溶液(NaOH 0.6 g、H₂O 10 mL). 在良好搅拌下, 将 NaOH 溶液滴加到亚硝化反应液中, 中和

至 pH = 7-7.5. 然后升温到 24 ℃, 加入配制好的 Na₂S₂O₅ 溶液(Na₂S₂O₅ 13.1 g、H₂O 70 mL), 搅拌进行加成反应 1 h, 制得媒染绿溶液. 媒染绿生成后, 为了除去在亚硝化反应等步骤产生的氧化杂质, 将土耳其红油 0.2 g 用热水 2-5 mL 溶清, 放入媒染绿中, 搅拌 5 min, 静置 30 min, 则杂质逐渐沉于反应液底部, 过滤, 得到棕褐色滤液. 少量滤渣弃去.

1.2.3 络合反应 调整媒染绿温度 24-26 ℃, 搅拌下加入配制好的硫酸亚铁溶液(FeSO₄ · 7H₂O 9.5 g、H₂O 50 mL), 继续搅拌 30 min, pH = 4.5-5. (中控: 取加完硫酸亚铁的媒染绿 2 滴, 置于白瓷点滴板上, 再放入 10% 碳酸钠 4 滴, 用玻璃棒搅匀, 取过滤纸条, 一端浸入试样中, 使水向上渗出, 取出, 将蘸色部分去掉, 再将纸条有水印部分浸入硫酸亚铁溶液内片刻即取出, 再将纸条在 10% 稀醋酸内洗涤片刻, 取出观察纸条的水印部分有无显出绿色, 如有绿色为硫酸亚铁不足, 必需补加硫酸亚铁至再测试时呈微绿色为止).

1.2.4 中和反应: 色淀的生成 配制 Na₂CO₃ 溶液

(加水 100 mL, 加热至 30 ℃, 在搅拌下加入碳酸钠 21.0 g, 再加入土耳其红油 1 g 左右, 一起溶清). 把上述溶液加入到络合物的溶液中生成绿色色原. 继续搅拌 1 h, 抽滤, 滤饼干燥后取出研细, 得到粉末状 PG8. 对所得的样品进行红外光谱分析的谱图(图 2)与 PG8 的标准红外谱图(Sadtler IR Data Collection)相同.

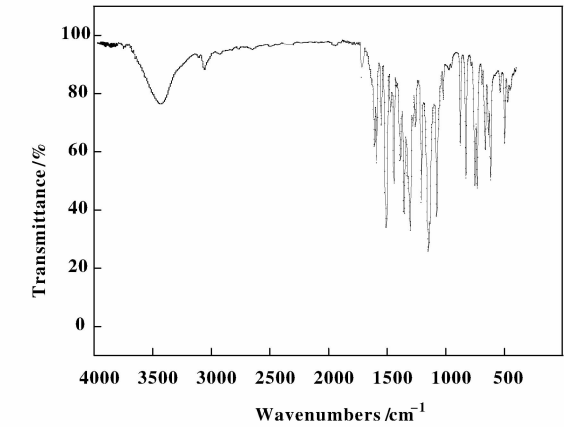


图 2 PG8 样品的红外谱图
Fig.2 Infrared spectrum of sample PG8

1.3 对二甲苯羟基化反应

在 50 mL 的三口瓶中进行羟基化反应. 具体操作如下: 量取 20 mL 乙腈, 1.0 mL 对二甲苯放入烧瓶中, 然后加入 0.1 g PG8, 再加入 5.0 mL 双氧水, 混合物升温至 60 ℃, 水浴回流反应 5 h. 取少量液体进行气相色谱分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量的影响

催化剂用量的影响见表 1. 随着催化剂用量的增加, 对二甲苯的转化率先增加后减少. 催化剂用量较少时, 随着催化剂量的增加, H₂O₂ 和催化剂的接触几率增大, H₂O₂ 的有效利用率也相应增加. 但继续增加 PG8 时, 过量的催化剂加速了 H₂O₂ 的分解, 氧气的生成量明显增加, 这损耗了 H₂O₂, 降低了对二甲苯的转化率; 另外, 生成的氧气导致副反应的发生, 降低了 2,5-二甲基苯酚的选择性. 当使用 PG8 0.1 g 时产物的选择性最高, 此时对二甲苯的转化率和产物收率也较高, 后续的实验 PG8 的加入量定为 0.1 g.

表 1 催化剂用量影响
Table 1 Effect of catalyst dosage on hydroxylation

Run	Catalyst (g)	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	0.05	42.4	0.0	0.0
2	0.10	55.9	10.1	18.1
3	0.15	59.3	7.3	12.3
4	0.20	58.6	4.5	7.7
5	0.25	77.7	3.1	4.0
6	0.30	66.6	1.1	1.6

Conditions: 60 ℃; *p*-xylene 1.0 mL; H₂O₂ 3.0 mL; acetonitrile 20.0 mL; reaction time 5 h.

2.2 溶剂的影响

表 2 为不同溶剂对反应结果的影响. 溶剂是乙腈时 2,5-二甲基苯酚的收率最高, 丙酮次之, 以甲醇为溶剂时没有产物生成. 而溶剂对 ·OH 束缚能力的顺序是甲醇 > 丙酮 > 乙腈^[14]. 随着溶剂对 ·OH 束缚能力的减小, 对二甲苯的羟基化反应进行得越好. 可以推测含铁催化剂 PG8 与 H₂O₂ 反应可以产

生 ·OH, 羟基化反应是通过自由基机理进行的.

2.3 反应时间的影响

表 3 为不同反应时间的影响. 随着时间的增加, 对二甲苯的转化率、产物收率和选择性不断增加. 当时间超过 5 h 之后, 产物的收率和选择性有所降低, 这是因为生成的产物继续氧化成了焦油所致. 此后的实验反应时间都为 5 h.

表 2 溶剂的影响
Table 2 Effect of solvents on hydroxylation

Run	Solvent	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	Acetonitrile	55.9	10.1	18.1
2	Methanol	49.8	0.0	0.0
3	Acetone	60.4	1.9	3.1

Conditions: 60 ℃; *p*-xylene 1.0 mL; H₂O₂ 5.0 mL; catalyst 0.1 g; reaction time 5 h.

表 3 反应时间的影响
Table 3 Effect of reaction time on hydroxylation

Run	Reaction time (h)	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	1	18.3	0	0.0
2	2	20.8	1.2	5.8
3	3	23.3	2.1	9.0
4	4	54.8	6.6	12.0
5	5	55.9	10.1	18.1
6	6	64.9	6.7	10.3
7	7	70.8	5.5	7.8

Conditions: 60 ℃; *p*-xylene 1.0 mL; H₂O₂ 5.0 mL; acetonitrile 20.0 mL; catalyst 0.1 g.

2.4 温度的影响

表 4 是温度与对二甲苯羟基化的关系. 对二甲苯的转化率随着温度的升高不断增加, 因为温度增加可以使参加反应的活化分子百分数增大, 从而增大反应速率. 产物的选择性呈现先增大后减小

的趋势, 反应温度是 60 ℃时选择性最高. 在较高温度下双氧水分解成氧气的速度加快, 副反应增多; 而在较低温度下, 反应的诱导期变长, 难于引发对二甲苯的羟基化反应, 在此期间也会有副反应发生.

表 4 温度的影响
Table 4 Effect of temperature on hydroxylation of *p*-xylene

Run	Temperature (℃)	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	40	17.6	0.8	4.5
2	50	46.5	5.6	12.0
3	60	55.9	10.1	18.1
4	70	66.6	6.0	9.0
5	80	75.6	5.4	7.1

Conditions: *p*-xylene 1.0 mL; H₂O₂ 5.0 mL; acetonitrile 20.0 mL; catalyst 0.1 g; time 5 h.

2.5 反应物摩尔比的影响

H₂O₂和对二甲苯摩尔比对反应的影响见表 5. 随 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{对二甲苯})$ 的增大, 对二甲苯的转化率增大, 2,5-二甲基苯酚的选择性先增大后减

小. 当 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{对二甲苯})$ 大于 5 时, 副产物增多使产物的选择性降低, 因此最佳反应物的摩尔比是 5.

表 5 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{对二甲苯})$ 的影响
Table 5 Effect of $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(p\text{-xylene})$ on hydroxylation of $p\text{-xylene}$

Run	$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(p\text{-xylene})$	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	2	20.7	0.0	0.0
2	3	48.4	2.1	4.3
3	4	51.6	5.5	10.6
4	5	55.9	10.1	18.1
5	6	76.4	6.7	8.8
6	7	80.9	3.7	4.6

Conditions: 60 ℃; $p\text{-xylene}$ 1.0 mL; acetonitrile 20.0 mL; catalyst 0.1 g; reaction time 5 h.

2.6 反应机理探讨

铁基催化剂催化芳香化合物如苯酚羟基化反应是按照自由基机理进行的^[15-16]. 所以推测 PG8 催化对二甲苯羟基化是按图 3 的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原

对自由基机理进行的: 即 Fe^{2+} 与 H_2O_2 作用生成生成 $\cdot\text{OH}$; 对二甲苯与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成中间体, 该中间体将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 同时生成产物, 这 2 个步骤形成一个催化反应循环.

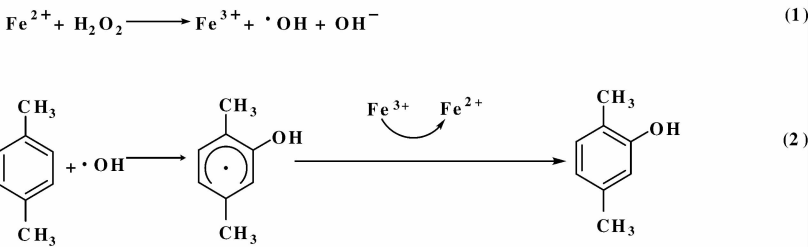


图 3 对二甲苯羟基化过程
Fig. 3 Catalytic hydroxylation mechanism of $p\text{-xylene}$

3 结 论

本研究以 PG 8 为催化剂, 建立了一种新的直接催化羟基化合成 2,5-二甲基苯酚的工艺. 催化羟基化工艺操作简单、易于实施、三废排放少、催化剂制备简单、价格低廉. 对二甲苯催化羟基化合成 2,5-二甲基苯酚的较好条件是: 催化剂 PG8 0.1 g, 溶剂乙腈, 60 ℃ 反应 5 h, H_2O_2 与对二甲苯的摩尔比是 5, 对二甲苯的转化率 55.9%, 2,5-二甲基苯酚的收率为 10.1%.

从实验结果来看, 产物的收率较低, 这是因为没有很好地控制副反应的发生. 此外催化剂 PG8 能溶解在液相中, 难于分离. 因此, 今后研究的的重点将优化实验条件, 提高产物的收率, 以及固载化催化剂 PG8, 使产物和催化剂易于分离.

参考文献:

[1] Zhang Chuan-xin(张传新), Liu Zhen-zhong(刘振中), Chen Heng-chang(陈恒昌), et al. Chem Reag(China)(化学试剂) [J], 1995, 17(6): 385 ~ 386.
[2] Tang Wei-ping(汤卫平). Chem Reag(China)(化学试

- 剂)[J], 1999, **21**(6): 382.
- [3] Liu Deng-ke(刘登科), Huang Chang-jiang(黄长江), Yan Fang-fang(闫芳芳), *et al. Fine Chem Intermed (China)*(精细化工中间体)[J], 2005, **35**(1): 38 ~ 39.
- [4] Pezhman Arab, Alireza Badiei, Amir koolivand, *et al. Chin J Catal*(China)(催化学报)[J], 2011, **32**(2): 258 ~ 263.
- [5] Koichi Sato, Satoshi Hamakawa, Mayumi Natsui, *et al. Catal Today*[J], 2010, **156**: 276 ~ 281.
- [6] Joseph Jomy K., Singhal Sweety, Jain Suman L., *et al. Catal Today* [J], 2009, **141**: 211 ~ 214.
- [7] Sirotin S. V., Moskovskaya I. F., Kolyagin Yu. G., *et al. Rus J Phys Chem A*[J], 2011, **85**(3): 390 ~ 396
- [8] Monfared H. H., Amouei Z.. *J Mol Catal A: Chem* [J], 2004, **217**: 161 ~ 164.
- [9] Olah G. A., Fung A. P., Keumi T.. *J. Org. Chem* [J], 1981, **46**: 4 306 ~ 4 307.
- [10] Bahranowski K., Gasior M., Kielski A., *et al. Clay Minerals*[J], 1999, **34**: 79 ~ 87.
- [11] Chen Jing(陈静), Ma Fu-zu(马祖福), Deng You-quan(邓友全), *et al. Petrochem Technol*(China)(石油化工)[J], 2000, **29**(3): 176 ~ 179.
- [12] Karakhanov E. A., Filippova T. Y., Martynova S. A., *et al. Catal Today*[J], 1998, **44**: 189 ~ 198.
- [13] Krystyna B., Alicja S., Szczesniak J.. PL172093[P], 1997-08-29.
- [14] Estevam Vitorio Spinacé, Ulf Schuchardt, Dilson Cardoso. *Appl Catal A: Gen*[J], 1999, **185**: 193 ~ 197.
- [15] Liu Chi-biao(刘持标), Ye Xing-kai(叶兴凯), Wu Yue(吴越). *J Mol Catal (China)*(分子催化)[J], 1997, **11**(1): 27 ~ 34.
- [16] Choi Jung-Sik, Yoon Sang-Soon, Jang Soo-Hyun, *et al. Catal Today*[J], 2006, **111**: 280 ~ 287.

Research on the Preparation of 2,5-xylenol by Catalytic Hydroxylation

WANG Xiao, ZHANG Tian-yong*, LI Bin, HE Meng, SHI Hui-xian

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: After nitrosation, addition, complexing and neutrallization reaction of 2-naphthol, C. I. Pigment Green 8 (PG8) was synthesized. Catalytic hydroxylation of *p*-xylene catalyzed by PG8 in the presence of H_2O_2 was studied. PG8 has catalytic activity for the hydroxylation of *p*-xylene. Effects of catalyst dosage, reaction temperature, reaction time, solvents, and mole ratio of H_2O_2 to *p*-xylene on the hydroxylation were determined. Under the conditions: 20.0 mL acetonitrile as the solvent, 0.1 g PG8 as the catalyst, $n(H_2O_2):n(p\text{-xylene}) = 5$, reaction temperature 60 °C, reaction time 5 h, conversion of *p*-xylene is 55.9% with a yield of 2,5-xylenol 10.1%.

Key words: C. I. pigment Green 8; hydroxylation; *p*-Xylene; H_2O_2 , 2,5-Xylenol