



3,5-二氨基三氟甲苯的合成与表征

李楠, 唐旭东, 陈晓婷
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以水合肼为还原剂, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ (活性炭) 为催化剂, 采用催化氢转移还原法制备了 3,5-二氨基三氟甲苯. 研究了水合肼用量、催化剂用量及反应时间等因素对收率的影响, 并用 FTIR、 $^1\text{H NMR}$ 、DSC 法对 3,5-二氨基三氟甲苯进行了表征. 3,5-二硝基三氟甲苯为 11.8 g, 质量分数为 80% 的水合肼为 20 mL, 催化剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ 的组成比为 0.06 g/2 g, 滴加时间 60 min, 回流时间 30 min 时, 3,5-二氨基三氟甲苯收率可达 83.1%.

关键词: 3,5-二氨基三氟甲苯; 水合肼; 氢转移还原; 催化

中图分类号: O631 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2010)05-0010-03

Synthesis and Characterization of 3, 5-Diaminobenzotrifluoride

LI Nan, TANG Xu-dong, CHEN Xiao-ting

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: 3,5-diaminobenzotrifluoride was synthesized by using hydrazine hydrate as reducing agent in the presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ used as H-transfer catalyst. The effect of the amount of hydrazine hydrate, the amount of catalyst and reaction time on the yields was investigated, and the structure of product was characterized by FTIR, $^1\text{H NMR}$ and DSC. When the 3,5-dinitrobenzotrifluoride was 11.8 g, 80% hydrazine hydrate was 20 mL, the quantity of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ was 0.06 g/2 g, dropping time was 60 min and reaction time was 30 min, the yield of 3,5-diaminobenzotrifluoride was reached to 83.1%.

Keywords: 3,5-diaminobenzotrifluoride; hydrazine hydrate; H-transfer reduction; catalyze

氟原子具有电负性大、原子半径小、C—F 键短、键能高等特点, 这些特点使得含氟聚合物材料表现出一些特殊的优点, 如它们具有很好的化学惰性、表面性能、电学性能和光学性能等^[1-2]. 随着工业与经济的发展和我国对含氟聚合物的需求量将越来越大, 因此, 开发含氟单体的制备工艺具有广阔的前景. 3,5-二氨基三氟甲苯用于聚酰胺、聚酰亚胺等聚合物材料的改性, 可以提高材料的溶解性, 赋予材料更优异的物理化学性质及光、电等功能性^[3-4]. 3,5-二氨基三氟甲苯可通过 3,5-二硝基三氟甲苯还原制得. 传统的金属还原法产生大量的废水、废渣, 带来严重的环境问题, 目前正逐步被清洁工艺所替代^[5]. 水合肼还原法制备芳香胺, 具有设备投资小, 反应条件温和, 收率高, 选择性好, 不产生废气废渣的特点, 尤其适合小批量芳香胺的生

产^[6]. 本文以 3,5-二硝基三氟甲苯为原料, 质量分数为 80% 水合肼为还原剂, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ (活性炭) 为催化剂, 对还原反应进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

1.1.1 实验原料

3,5-二硝基三氟甲苯, 熔点 47 ~ 50 °C, 江苏丰华化学工业有限公司; 质量分数为 80% 的水合肼, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市双船化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂; 活性炭, 粉末状, 天津市永大化学试剂厂.

收稿日期: 2010-04-28; 修回日期: 2010-06-23

作者简介: 李楠 (1986—), 女, 河北人, 硕士研究生; 通信作者: 陈晓婷, 副教授, chenxt@tust.edu.cn.

1.1.2 样品表征

采用德国 Bruker 公司生产的 VECTOR-22 型红外光谱仪对样品进行红外分析;采用 Bruker 公司生产的 AMX-400 型核磁共振仪对样品进行 ^1H NMR 测试,溶剂为氘代氯仿. 采用法国 Setaram 公司 DSC141 型差示扫描量热仪测定样品的熔点,氮气气氛,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

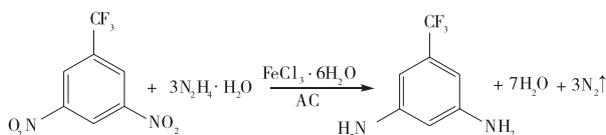
1.2 3,5-二氨基三氟甲苯的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 11.8 g (0.05 mol) 3,5-二硝基三氟甲苯, 70 mL 无水乙醇以及适量活性炭和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 搅拌加热, 在微沸回流条件下, 缓慢滴加质量分数为 80% 的水合肼, 回流反应一段时间. 过滤, 将所得浅棕色清液旋转蒸发除去乙醇. 加入 120 mL 蒸馏水, 回流溶解产物, 趁热分离, 取上层清液, 冷却, 结晶, 过滤所得白色晶体即为产物.

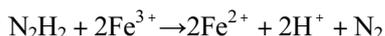
2 结果与讨论

2.1 3,5-二氨基三氟甲苯的合成

水合肼还原 3,5-二硝基三氟甲苯的反应式如下:



$\text{Fe}(\text{III})$ 化合物催化水合肼还原芳香族硝基化合物的机理如下^[7]:



水合肼还原硝基类芳香族化合物还原反应中, 水合肼先将三价铁还原成二价铁, 放出质子氢和电子, $-\text{NO}_2$ 在电子和质子氢的共同作用下先还原成 $-\text{NO}$, 然后还原为 $-\text{NHOH}$, 最后得到 $-\text{NH}_2$. 反应体系中仅有三价铁离子的存在是不行的, 需要有载体同时存在, 活性炭是反应中初生态氢的载体, 其吸附作用有助于 N_2H_4 的分解, 并且活性炭具有吸附脱色作用, 使产物呈现出较好的外观.

2.1.1 水合肼用量对收率的影响

3,5-二硝基三氟甲苯 11.8 g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ 为 0.02 g/2 g, 滴加时间为 60 min, 回流时间为 30 min 时, 考察了水合肼用量对收率的影响, 结果见表 1. 由反应式可知, 水合肼与 3,5-二硝基三氟甲苯完全反应的理论物质的量比是 3:1, 但是实际上按此比例反应很难进行完全, 实验表明, 水合肼与 3,5-二硝基三氟甲苯用量接近该化学计量比时, 收率只有 30% 左右. 这

是由于反应过程中产生的部分氢未来得及反应就逸出, 因此水合肼必须过量才能获得较高的收率. 结果表明, 质量分数为 80% 的水合肼为 20 mL (0.32 mol) 时, 收率最大, 此时水合肼与 3,5-二硝基三氟甲苯物质的量比为 6.4:1.

表 1 水合肼用量对收率的影响

Tab.1 Effect of the amount of hydrazine hydrate on yields

| 水合肼/mL | 9.5 | 15.0 | 17.5 | 20.0 | 22.5 |
|--------|------|------|------|------|------|
| 收率/% | 32.7 | 65.9 | 70.5 | 78.4 | 77.3 |

2.1.2 催化剂用量对收率的影响

3,5-二硝基三氟甲苯为 11.8 g, 质量分数为 80% 的水合肼用量为 20 mL, 滴加时间与回流时间均为 60 min 时, 考察了催化剂用量对收率的影响, 结果见表 2. 活性炭保持 2 g 不变的条件下, 随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量的增大, 收率提高; 而 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量超过 0.06 g 时, 收率略有降低. 活性炭的加入量对收率也有影响, 适量载体的加入, 有利于催化剂的分散, 提高收率, 但活性炭加入过多, 会吸附水合肼分解产生的质子氢, 对反应不利, 并且活性炭的用量过大, 不利于产物的分离, 使产率下降. 实验表明, 当活性炭用量为 2 g 时, 收率最高, 为 79.5%.

表 2 催化剂用量对收率的影响

Tab.2 Effect of the amount of catalyst on yields

| $m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$ | $m(\text{活性炭})/\text{g}$ | 收率/% |
|-------------------------------------------------------|--------------------------|------|
| 0.02 | 2 | 74.4 |
| 0.04 | 2 | 76.1 |
| 0.06 | 1 | 73.3 |
| 0.06 | 2 | 79.5 |
| 0.06 | 3 | 75.1 |
| 0.08 | 2 | 76.3 |

2.1.3 反应时间对收率的影响

3,5-二硝基三氟甲苯为 11.8 g, 水合肼用量为 20 mL, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ 为 0.06 g/2 g 时, 考察了反应时间对收率的影响, 结果见表 3.

表 3 反应时间对产量的影响

Tab.3 Effect of reaction time on yields

| 滴加时间/min | 回流时间/min | 收率/% |
|----------|----------|------|
| 20 | 30 | 57.2 |
| 20 | 60 | 53.4 |
| 20 | 90 | 52.4 |
| 40 | 30 | 80.7 |
| 40 | 60 | 78.4 |
| 40 | 90 | 77.3 |
| 60 | 30 | 83.1 |
| 60 | 60 | 79.5 |

由表 3 可知,产品收率与滴加时间和回流时间有关. 收率随着滴加时间的延长而增加,当滴加时间大于 40 min 时滴加时间对收率影响不大. 缓慢滴加水合肼有利于分解生成的质子氢充分参与反应,从而降低水合肼的用量. 回流 30 min 后,收率随着回流时间的延长略有降低,该产物的氨基在长时间加热下不稳定、易氧化是造成回流时间延长、收率降低的原因.

2.2 结构表征

图 1 为产物的红外光谱图. 图中 3452 cm^{-1} , 3413 cm^{-1} 处是 N—H 的不对称和对称伸缩振动吸收峰; 3329 cm^{-1} , 3215 cm^{-1} 是苯环上的 C—H 伸缩振动吸收峰; 1640 cm^{-1} 处是苯环骨架振动吸收峰.

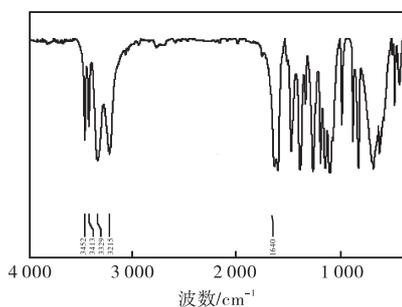


图 1 3,5-二氨基三氟甲苯的红外光谱

Fig.1 FTIR spectrum of 3,5-diaminobenzotrifluoride

图 2 为产物的 $^1\text{H NMR}$ 谱图,其结构与化学位移的对应关系如图所示. 峰面积比为 2 : 1 : 4,与 3,5-二氨基三氟甲苯结构相符,且纯度较高.

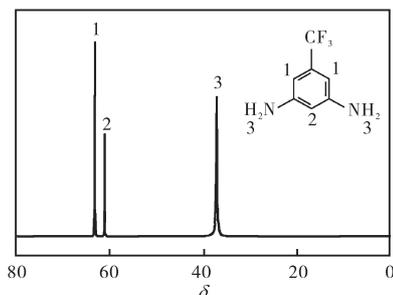


图 2 3,5-二氨基三氟甲苯的 $^1\text{H NMR}$ 谱图

Fig.2 $^1\text{H NMR}$ spectrum of 3,5-diaminobenzotrifluoride

图 3 的 DCS 曲线显示产物的熔点为 $87\sim 89\text{ }^\circ\text{C}$,与文献值相符,较窄的熔点范围说明所得产品的纯度很高.

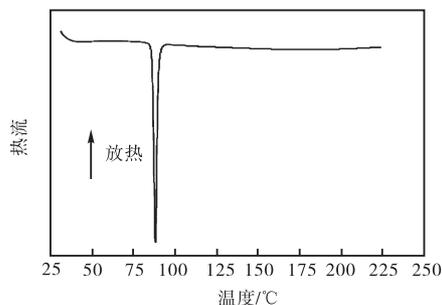


图 3 3,5-二氨基三氟甲苯的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of 3,5-diaminobenzotrifluoride

3 结论

以 3,5-二硝基三氟甲苯为原料, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ 为催化剂,无水乙醇为溶剂,利用质量分数为 80%水合肼水溶液催化还原合成了 3,5-二氨基三氟甲苯. 3,5-二硝基三氟甲苯为 11.8 g,质量分数为 80%的水合肼为 20 mL(水合肼与 3,5-二硝基三氟甲苯的物质的量比为 6.4 : 1),催化剂 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ 的组成为 0.06 g/2 g,滴加时间 60 min,回流时间 30 min 时,收率可达 83.1%. 红外光谱、核磁共振光谱确定产物为 3,5-二氨基三氟甲苯;DSC 测定产物熔点范围为 $87\sim 89\text{ }^\circ\text{C}$,与文献值相符.

参考文献:

- [1] 尹建湘. 含氟聚合物单体的合成与研究[D]. 湖南:湘潭大学,2007.
- [2] 梁诚. 芳香族含氟中间体合成技术进展[J]. 有机氟工业,2007(1):26-34.
- [3] 王贤明,胡爱军,范琳,等. 可溶性耐高温含氟聚酰亚胺树脂的研究[J]. 现代涂料与涂装,2007,10(10):10-11.
- [4] 李寒,刘金刚. 新型含氟二胺及可溶性聚酰亚胺的合成与性能[J]. 绝缘材料,2006,39(3):5-8.
- [5] 宋志祥,宋涛,彭长征,等. 卤代芳胺合成的研究进展[J]. 化工中间体,2008(8):35-38.
- [6] 吕荣文,张竹霞,高昆玉. 芳硝基物的水合肼催化还原研究进展[J]. 染料与染色,2003,40(3):160-162.
- [7] Larsen J W, Freund M, Kim K Y, et al. Mechanism of the carbon catalyzed reduction of nitrobenzene by hydrazine[J]. Carbon,2000,38(5):655-661.