

1-萘胺氧化合成1,4-萘醌

张天永 杜 晶 李 彬* 王 晓

(天津大学化工学院精细化工系 天津 300072)

摘 要 研究了在乙酸中,用 H_2O_2 氧化1-萘胺合成1,4-萘醌的新方法。考察了反应温度、反应时间、1-萘胺与 H_2O_2 摩尔比、硫酸和 H_2O_2 质量分数等因素对产品收率的影响。得到较优的反应条件为:1-萘胺与 H_2O_2 摩尔比为1:10、 H_2O_2 质量分数为5%、硫酸质量分数为45%、反应温度为80℃、反应时间为3 h。在此条件下,1,4-萘醌的收率为52.2%。该方法具有操作简单、反应时间短和产物易分离等优点。

关键词 萘胺,萘醌, H_2O_2 ,氧化

中图分类号:O625.4

文献标识码:A

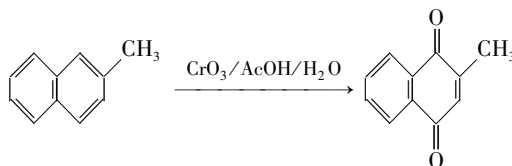
文章编号:1000-0518(2013)05-0500-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20308

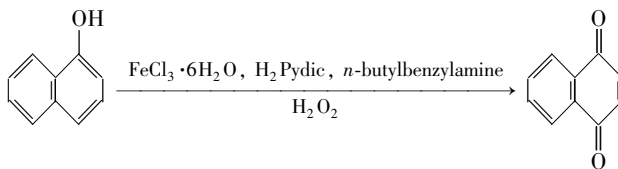
1,4-萘醌又称 α -萘醌,是精细化工的重要原料,是医药、农药、增塑剂、香料和染料的中间体,是合成树脂和合成橡胶中的聚合调节剂,合成新型造纸蒸煮助剂钠的重要原料,也是光化学中的固化剂、缓蚀剂和变压器油品的稳定剂,还是一种较好的防腐剂和杀菌剂。1,4-萘醌的烷基取代衍生物是维生素K类药物,具有良好的止血活性,广泛用于人体、牲畜和禽类。醌类作为船底涂料,除臭剂和电子复写材料等应用正在开发中。近年来该产品市场紧缺,其需求量有大幅度递增的趋势,国内无生产厂家。以萘或其衍生物为原料制备萘醌主要有4条途径:

1) 烷基萘氧化法

氧化剂为氧化铬,在酸性条件下,对取代的多环芳烃氧化芳核,生成相应的醌或酮类^[1]。



此工艺生产萘醌的成本高,且含铬废液污染严重,该法逐渐被新的生产工艺所取代。

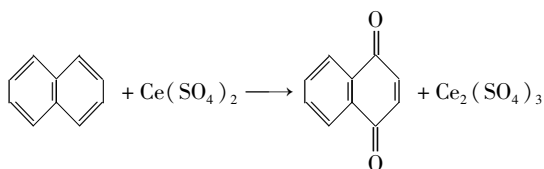
2) 过渡金属配合物催化 H_2O_2 氧化 α -萘酚法^[2]

工艺过程繁琐,催化剂价格昂贵,不利于工业生产。

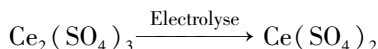
3) 萘的液相重金属盐间接电解氧化^[3-10]及 HNO_3 、 H_2O_2 、 IO_4^- 和 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 等非金属氧化剂氧化法^[11-12]

如以 Ce(IV) 为氧化剂的氧化法:

氧化反应:

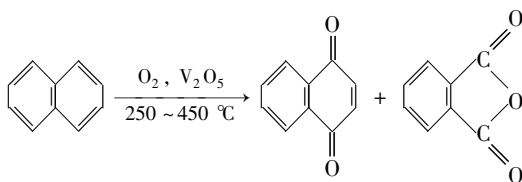


电解反应:



该工艺选择性好,转化率高,但液相萘氧化法也存在着许多工艺问题:反应在液相中进行,需要一种合适的溶剂溶解萘,并要求反应温度控制在溶剂沸点以下;产品后处理复杂,不宜大规模生产;重金属氧化后的液体污染严重;非金属氧化物氧化条件苛刻,不易操作;电氧化法虽可在一定程度上解决污染问题,但耗能较大,生产成本较高。

4) 萘的空气催化氧化法^[13-18]



空气催化氧化法合成1,4-萘醌的副产品主要是苯酚,相对于液相氧化法较易分离,但是选择性小、产率低、能耗高及产品分离还有困难。虽然苯酚也是主要化工产品,但其生产成本较高,很难与邻二甲苯氧化法竞争。

目前,工业生产中采用最多的还是液相氧化法,主要缺点是要产生大量的含铬废水,处理繁杂困难,易造成环境污染。从20世纪70年代开始,国外研究改进铬化合物氧化法,虽然在产率和减少污染方面不同程度地取得了成效,但仍需高成本治理含铬废水,且收率低,一般在30%~40%。因此,需要开发收率高、成本低和环保安全的新合成工艺。

1-萘胺为重要的精细化工中间体,廉价易得。1954年,Pausacjer和Scroggie^[19]在冰乙酸溶液中用四乙酸铅为氧化剂氧化1-萘胺合成出1,4-萘醌,但收率仅为16%。

本文借鉴上文,以1-萘胺为原料, H_2O_2 为氧化剂,冰乙酸为溶剂的条件下氧化制备1,4-萘醌,该工艺具有反应时间短、技术简单、操作条件温和以及原料廉价易得等特点,可成为1,4-萘醌生产的一条新的合成路线。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1-萘胺为工业品($w(1\text{-萘胺}) = 96\%$,常州春港化工公司);硫酸($w(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 98\%$)、 H_2O_2 ($w(\text{H}_2\text{O}_2) \geq 30\%$)、冰乙酸、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);1,4-萘醌($w(1,4\text{-萘醌}) = 99.8\%$,北京化学试剂公司)。

GF254型硅胶板(山东省烟台市康必诺有限公司);GC-6890N型气相色谱仪(美国安捷伦公司),按峰面积归一法测产物中1,4-萘醌的含量计算收率,标准对照试剂为1,4-萘醌($w(1,4\text{-萘醌}) = 99.8\%$,北京化学试剂公司),色谱柱为DB1701,进样口温度为320℃,检测器温度为320℃,分流比为50:1,载气为 N_2 气,柱温先在120℃下保留2min,之后以20℃/min的速度升温至280℃,并保温3min后进样。

1.2 合成操作

将1.8g(0.0125mol)1-萘胺、30g冰乙酸、质量分数45%硫酸[2.55g(0.025mol)浓硫酸加入3g水配制而成]加到250mL带回流冷凝装置的烧瓶中。搅拌升温,在80℃保持5min,保温30min内慢慢滴加完质量分数5% H_2O_2 [14g(0.125mol) H_2O_2 加入70g水配制而成],恒温80℃反应3h。在反应过

程中取样,用薄层色谱(TLC)分析跟踪反应进程。展开剂为乙酸乙酯和石油醚(体积比 1:6)。反应结束时,将反应液冷却至室温后抽滤。滤液加入 150 mL 水稀释后,用 50 mL 二氯甲烷萃取,萃取相用冰水洗至中性,将萃取相真空蒸馏去溶剂,得到产品 1,4-萘醌收率 52.2%,熔点 126 ~ 128 ℃,GC 纯度 89%。

2 结果与讨论

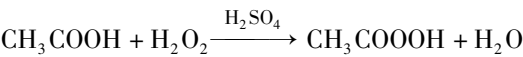
2.1 金属盐催化剂对氧化收率的影响

在 1-萘胺与 H₂O₂摩尔比 1:10、H₂O₂质量分数 5%、硫酸质量分数 45%、反应温度 80 ℃、反应时间 3 h 的条件下,考察了不加催化剂和加入不同金属盐催化剂对产品收率的影响,结果见表 1。

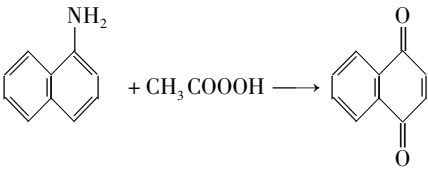
表 1 催化剂对收率的影响
Table 1 Effect of catalyst on yield

Entry	Catalyst	Yield/%
1	FeCl ₃ ·6H ₂ O	3.4
2	FeSO ₄ ·7H ₂ O	3.0
3	MnSO ₄ ·H ₂ O	43.8
4	FeCl ₃ ·6H ₂ O + MnSO ₄ ·H ₂ O	1.5
5	FeSO ₄ ·7H ₂ O + MnSO ₄ ·H ₂ O	1.3
6	none	52.2

由表 1 可以看出,不加催化剂收率最高(52.2%),而在加入不同的金属离子催化剂的收率反而降低,证明制备 1,4-萘醌的反应机理不是取决于 Fenton 试剂(Fe²⁺、Fe³⁺ 和 Mn²⁺ 等金属离子与 H₂O₂ 的结合,二者能反应生成具有很高氧化活性的羟基自由基)的反应机理^[20-21],而是由于在 H₂SO₄ 的存在下,冰乙酸和 H₂O₂ 反应生成了过氧乙酸,反应方程式为:



再由过氧乙酸氧化 1-萘胺制得 1,4-萘醌,反应式为:



由以上反应机理自然引出直接使用 CH₃COOOH 为氧化剂对实验的效果如何。通过对比实验,得到直接以 CH₃COOOH 为氧化剂制备 1,4-萘醌的收率为 13.5%,明显比文中所用方法的收率低,说明在此氧化机理中 CH₃COOOH 是持续缓慢生成的,因此浓度不会有较大变动。直接使用 CH₃COOOH 初始阶段浓度较高,氧化强度高且速度较快,原料被过度氧化,副产物增多,反应后期由于 CH₃COOOH 浓度降低,氧化强度下降也使中间副产物增多(TLC 分析表明副产物点增多)。因此,不能直接使用 CH₃COOOH 为氧化剂,而应该用本文介绍的方法来制备 1,4-萘醌。

2.2 反应温度对收率的影响

在 1-萘胺与 H₂O₂摩尔比为 1:10、H₂O₂质量分数为 5%、硫酸质量分数 45%、反应时间为 3 h 的条件下,考察了反应温度对产品收率的影响,结果如图 1 所示。

随着反应温度的升高,1,4-萘醌的收率先增加

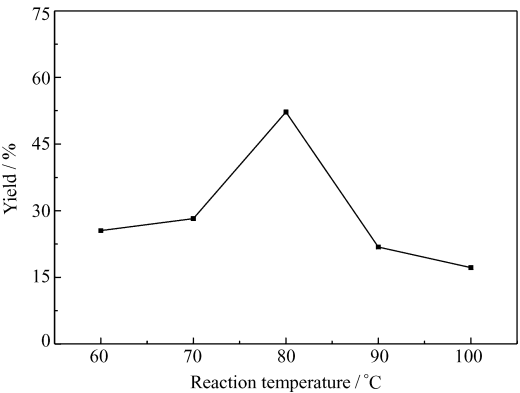


图 1 反应温度对收率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on yield

后减小,在 80 ℃ 时收率最高。说明低于 80 ℃ ,反应速度低,反应 3 h 后未能完全反应,从而使得 1-萘胺的转化率较小,1,4-萘醌的收率也相应较小。而当温度高于 80 ℃ 时,存在反应产物被进一步氧化(TLC 分析表明副产物增加),导致 1,4-萘醌的收率降低。因此,较适宜的反应温度应为 80 ℃ 。

2.3 原料摩尔比对收率的影响

在反应温度 80 ℃ 、反应时间 3 h、H₂O₂ 质量分数 5% 、硫酸质量分数 45% 的条件下,考察了甲萘胺与 H₂O₂ 的摩尔比对产品收率的影响,结果见图 2。

随着氧化剂 H₂O₂ 用量的增加,1,4-萘醌的收率先增大后减小,在 1-萘胺与 H₂O₂ 配比达到 1:10 时,收率最高。这是因为 H₂O₂ 用量过低时,形成的过氧乙酸的量不足,1-萘胺不能完全反应(TLC 分析仍保留有 1-萘胺原料点);而当 H₂O₂ 用量过多时,形成过量的过氧乙酸将 1-萘胺和中间产物过度氧化(TLC 分析表明副产物点增加),导致 1,4-萘醌的收率下降。因此,1-萘胺与 H₂O₂ 较佳摩尔比为 1:10。

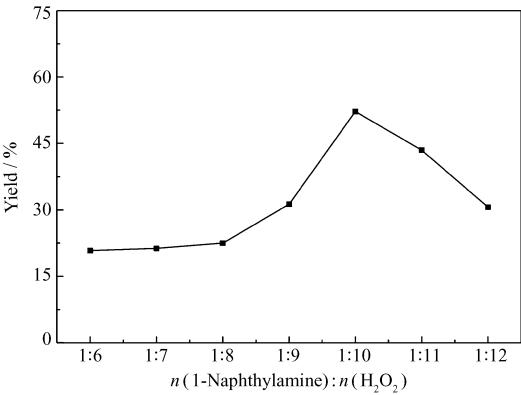


图2 原料摩尔比对收率的影响

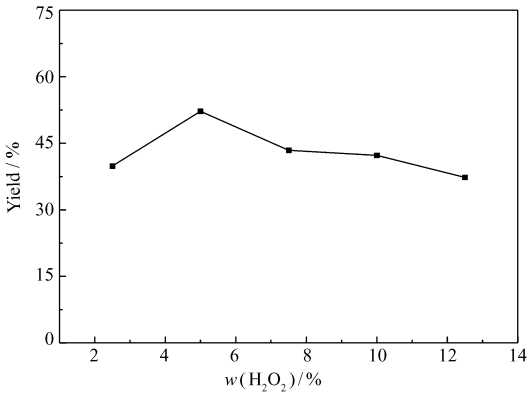


图3 H₂O₂ 的质量分数对收率的影响

Fig. 2 Effect of molar ratio of 1-naphthylamine to H₂O₂ on yield

Fig. 3 Effect of H₂O₂ mass fraction on yield

2.4 H₂O₂ 的质量分数对收率的影响

在反应温度 80 ℃ ,反应时间 3 h,1-萘胺与 H₂O₂ 摩尔比 1:10,硫酸质量分数 45% 的条件下,考察了 H₂O₂ 的质量分数对产品收率的影响,结果见图 3。

随着 H₂O₂ 浓度的增加,1,4-萘醌的收率先增大后减小,这是因为当 H₂O₂ 浓度过低时,形成过氧乙酸的浓度也低,氧化强度低,有部分原料没能被氧化为 1,4-萘醌;当 H₂O₂ 浓度过高时,形成过氧乙酸的浓度也高,氧化强度高,反应产物被进一步氧化,生成的副产物较多,导致 1,4-萘醌的收率较低。因此,适宜的 H₂O₂ 的质量分数为 5%。

2.5 硫酸质量分数对收率的影响

在反应温度 80 ℃ 、反应时间 3 h、1-萘胺与 H₂O₂ 摩尔比 1:10、H₂O₂ 质量分数为 5% 的条件下,考察了硫酸质量分数对产品收率的影响,结果见图 4。

随着硫酸质量分数增加,1,4-萘醌收率先增加后减小,这是因为当硫酸质量分数较大时,催化生成过氧乙酸的反应速度较快,总反应速度加快(TLC 分析表明 1-萘胺达到完全反应的时间较短),因此在反应 3 h 后生成的副产物较多,使 1,4-萘醌收率偏低;当硫酸质量分数较小时,反应速度较慢,有部分中间体没能被进一步氧化为 1,4-萘醌,收率也偏低。故适宜的硫酸质量分数为 45%。

2.6 反应时间对收率的影响

在反应温度 80 ℃ 、1-萘胺与 H₂O₂ 摩尔比为 1:10、H₂O₂ 质量分数为 5% 、硫酸质量分数为 45% 的

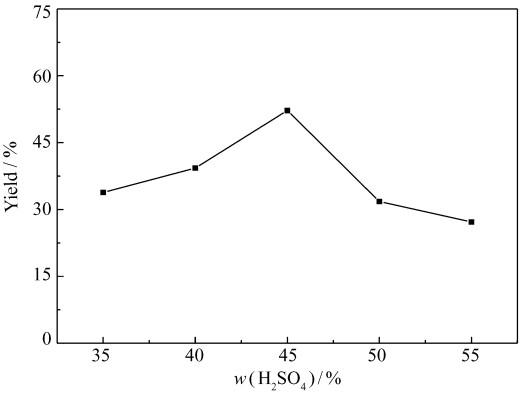


图4 硫酸质量分数对收率的影响

Fig. 4 Effect of H₂SO₄ mass fraction on yield

条件下,考察了反应时间对产品收率的影响,结果见图5。

随着反应时间的增加,1,4-萘醌的收率先增加后减小,当反应时间为3 h时,收率达到最大。由TLC跟踪分析可看到,1,4-萘醌在薄层板上的样点在一定时间段内随反应时间延长而变浓,超过一定时间后反而变淡,而副产物点增多。反应时间过短时,由甲萘胺转化而生成的很多中间体未能进一步反应,这样使得1,4-萘醌的收率偏低;而当反应时间过长时,随着反应的进行,1,4-萘醌和其它的中间体被进一步氧化,使副产物增加,1,4-萘醌的收率降低。因此,较佳的反应时间为3 h左右。

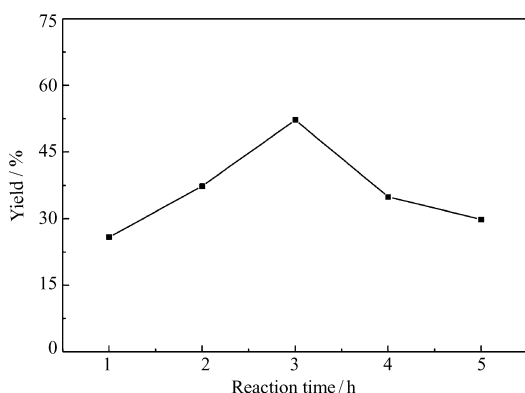


图5 反应时间对收率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on yield

3 结 论

用廉价的1-萘胺为原料, H_2O_2 为氧化剂合成1,4-萘醌,反应条件缓和,易控制,产品选择性好,合成时间短,精制过程简单,易于工业化。较佳合成条件为:1-萘胺与 H_2O_2 摩尔比1:10、 H_2O_2 质量分数为5%、硫酸质量分数为45%、反应温度80℃、反应时间3 h。在此条件下1,4-萘醌的收率为52.2%。

参 考 文 献

- [1] WANG Shuqing. Research Progress of Oxidation of Alkylated Aromatic Hydrocarbon[J]. *J Petrochem Univ*, 1998, **11**(2): 40-46(in Chinese).
汪树清. 烷基芳香烃氧化反应的研究进展[J]. *石油化工高等学校学报*, 1998, **11**(2): 40-46.
- [2] Möller K, Wienhöfer G, Schröder K, *et al.* Selective Iron-Catalyzed Oxidation of Phenols and Arenes with Hydrogen Peroxide: Synthesis of Vitamin E Intermediates and Vitamin K_3 [J]. *Chem Eur J*, 2010, **16**(34): 10300-10303.
- [3] Spotnitz R M. Mediated Electrosynthesis with Cerium(IV) in Methanesulphonic Acid[J]. *J Appl Electrochem*, 1990, **20**: 209-215.
- [4] HAN Shiqing, YANG Zhenyun, ZHENG Lubin. Improvement of Preparative Method of Naphthoquinone from Naphthalene Using Cerium(IV) Salt as Oxidant[J]. *Chem Reag*, 1998, **20**(3): 189(in Chinese).
韩世清, 杨振云, 郑禄彬. 铈(IV)盐氧化萘制备萘醌的方法改进[J]. *化学试剂*, 1998, **20**(3): 189.
- [5] Oehr Klaus H. Process for Producing Naphthoquinone; CA, 1132996[P], 1980-10-02.
- [6] Nanjing Chemical Industry Corporation Catalyst Company. Vanadium Catalyst[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1980: 258-268(in Chinese).
南京化学工业公司催化剂厂. 钒催化剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 258-268.
- [7] Ito S, Kuroda Y, Iwata M, *et al.* Duet Electrosynthesis Part II: 1,4-Naphthoquinone from Naphthalene [J]. *J Appl Electrochem*, 1993, **23**(7): 677-683.
- [8] JI Qingsong, YANG Jian, LIU Youquan. Synthesis of 1,4-Naphthoquinone by Indirect Electro-oxidation[J]. *Chem World*, 1996, **37**(6): 314-317(in Chinese).
季青松, 杨健, 刘佑全. 1,4-萘醌的间接电氧化合成[J]. *化学世界*, 1996, **37**(6): 314-317.
- [9] XU Haisheng, ZHAO Jianhong. Research of Industrialization of Synthesis of Vitamin K_3 [J]. *Chem React Eng Technol*, 2002, **18**(4): 334-338(in Chinese).
徐海升, 赵建宏. 维生素 K_3 合成的工业化研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2002, **18**(4): 334-338.
- [10] CAO Xiaoqun, LIU Xin, CHENG Yueshan. Study on Synthesis of 1,4-Naphthoquinone[J]. *Fine Spec Chem*, 2006, **14**(12): 18-20(in Chinese).
曹晓群, 刘欣, 程岳山. 1,4-萘醌的合成研究[J]. *精细与专用化学品*, 2006, **14**(12): 18-20.
- [11] Ikeda Noriaki. Production of 1,4-Naphthoquinone; JP, 63270635[P], 1987-04-30.
- [12] GAO Rong, TIAN Guang, WANG Jingguo, *et al.* Synthesis of 1,4-Naphthoquinone from Naphthalene by Liquid-phase Oxidation; CN, 85100335A[P], 1985-04-01(in Chinese).
高榕, 田光, 王景国, 等. 萘液相氧化制1,4-萘醌的方法: 中国, 85100335A[P], 1985-04-01.
- [13] Ройтер В А. Catalytic Oxidation of Naphthalene[M]. TAO Hong, Trans. Beijing: China Industry Press, 1965: 101-113(in Chinese).

- 罗伊捷尔 B A. 萘的催化氧化[M]. 陶宏译. 北京:中国工业出版社,1965:101-113.
- [14] Bernstein I,Cooper A. Catalytic Oxidation of Naphthalene:US,3776824[P],1973-07-04.
- [15] Wainwright M S,Bridgewater A J,Chaplin R P. The Formation of 1,2-Naphthoquinone in the Vanadia-catalysed Oxidation of Naphthalene[J]. *J Mol Catal*,1986,**38**(3):383-385.
- [16] Walter Wettstein. Catalytic Masses for the Oxidation of Naphthalene to 1,4-Naphthoquinone:US,3095430[P],1963-06-25.
- [17] Nobuyuki I,Renard T L. Preparation of an Improved Catalyst for the Manufacture of Naphthoquinone:US,4533653[P],1985-08-06.
- [18] Matsuura Ryo,Yoshimura Shigeyuki. Process for Producing 1,4-Naphthoquinone:CA,1166263[P],1984-04-24.
- [19] Pausacjer K H,Scroggie J G. Oxidations with Lead Tetra-acetate:Part II. The Oxidation of Primary Aromatic Amines[J]. *J Chem Soc*,1954:4003-4006.
- [20] Bossmann S H,Oliveros E,Göb S,*et al.* New Evidence Against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediate in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reaction[J]. *J Phys Chem A*,1998,**102**(28):5542-5550.
- [21] Chen R,Pignatello J J. Role of Quinine Intermediates as Electron Shuttle in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds[J]. *Environ Sci Technol*,1997,**31**(8):2399-2406.

Synthesis of 1,4-Naphthoquinone by Oxidation of 1-Naphthylamine

ZHANG Tianyong, DU Jing, LI Bin^{*}, WANG Xiao

(*Department of Fine Chemicals,School of Chemical Engineering and Technology,
Tianjin University,Tianjin 300072,China*)

Abstract A new process was developed to oxidize 1-naphthylamine by H_2O_2 in acetic acid for preparing 1,4-naphthoquinone. The effects of the reaction temperature, the oxidation time, molar ratio of 1-naphthylamine to H_2O_2 , the concentration of sulfuric acid and the concentration of H_2O_2 on the product yield were investigated. The optimal reaction conditions for preparing 1,4-naphthoquinone with yield higher than 52.2% are as followings;the molar ratio of 1-naphthylamine to H_2O_2 is 1:10, the mass concentration of H_2O_2 is 5%, the mass concentration of sulfuric acid is 45%, reaction temperature is 80 °C, and reaction time is 3 h. This method has the advantages such as simplicity, easy separation of the product and short reaction time.

Keywords naphthylamine,naphthoquinone,hydrogen peroxide,oxidation