

三氟乙酸法制备邻硝基苯胺重氮盐及其稳定性分析

何铠君^{1a}, 王宗乾^{1a,2}, 崔志华^{1b}, 赵许亮^{1a}, 陈维国^{1b}

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;

b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 安徽工程大学, 芜湖 241000)

摘要: 采用盐酸法、三氟乙酸法分别制备邻硝基苯胺重氮盐;首先对比分析了盐酸、三氟乙酸对邻硝基苯胺的溶解性,通过对重氮液 UV-vis 光谱峰型、峰高的分析,探讨了储存时间、温度、pH 条件对重氮液稳定性的影响。实验证明:三氟乙酸可在 0~5℃,20 min 内完全溶解邻硝基苯胺;同时三氟乙酸法制备邻硝基苯胺重氮盐溶液在 15℃、pH6 的条件下具有较好的稳定性。

关键词: 邻硝基苯胺;三氟乙酸;盐酸;重氮盐;稳定性

中图分类号: TQ610.491

文献标志码: A

0 引言

苯并三唑类紫外线吸收剂是一类重要的染整助剂^[1-3]。通过对邻硝基苯胺重氮化制备其重氮盐,并与酚类化合物进行偶合,最后将偶合产物还原闭环生成苯并三唑结构是苯并三唑类紫外线吸收剂的典型合成路线^[4-6]。在苯并三唑结构紫外线吸收剂合成中,邻硝基苯胺重氮盐的制备及其稳定性尤为重要^[7-8]。传统工艺采用盐酸作为酸剂对其进行重氮化,经常出现溶解不足,重氮化不彻底等问题。本文选用溶解度较好的三氟乙酸^[9]作为酸剂制备邻硝基苯胺重氮盐,并对比分析了盐酸和三氟乙酸对邻硝基苯胺的溶解性,以及这两种酸剂制备的邻硝基苯胺重氮盐的储存稳定性。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验药品:邻硝基苯胺,盐酸,三氟乙酸,亚硝酸钠,尿素,氢氧化钠(以上均为 AR)。

仪器:JJ-1 电动搅拌仪(金坛市金波实验仪器厂);SHIMADZU UV-2250 型紫外可见分光光度仪

(日本岛津公司);BS210S 分析天平(北京赛多利斯天平有限公司);pHS-3C pH 计(杭州奥立龙仪器有限公司);HH-1 数显恒温水浴锅(金坛市金波实验仪器厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 盐酸制备邻硝基苯胺重氮盐

在带有电动搅拌的三口烧瓶中放入 0.01 mol 邻硝基苯胺,依次加入 0.03 mol 的盐酸及 15 mL 去离子水,在 70℃ 条件下剧烈搅拌 30 min 使之充分溶解,然后冷却到 0℃;称取 0.011 mol 亚硝酸钠,溶解于 2 mL 水中,向三口烧瓶中缓慢滴加亚硝酸钠溶液,控制反应温度在 0~5℃,滴加完后继续反应 30 min,加入少量尿素,搅拌 5 min,直到淀粉-碘化钾试纸在 3 s 内不变为蓝色,得到澄清透明的以盐酸为酸性介质制备的邻硝基苯胺重氮盐,其中邻硝基苯胺重氮化反应通式见图 1 所示。

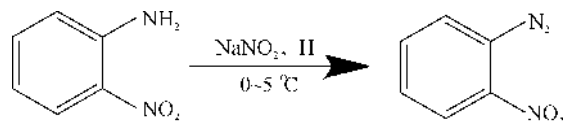


图1 邻硝基苯胺的重氮化反应通式

收稿日期: 2014-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51173168,21106135)

作者简介: 何铠君(1989-),男,湖南衡阳人,硕士研究生,主要从事纺织品染整理论与新技术方面的研究。

通信作者: 陈维国, E-mail: wgchen62@126.com

1.2.2 三氟乙酸制备邻硝基苯胺重氮盐

在带有电动搅拌的三口烧瓶中加入 0.01 mol 邻硝基苯胺,依次加入 0.03 mol 的三氟乙酸及 15 mL 去离子水,0~5℃条件下搅拌 20 min 使之充分溶解;称取 0.011 mol 亚硝酸钠,溶解于 2 mL 水中,随后向三口烧瓶中缓慢滴加亚硝酸钠溶液,滴加完后继续反应 30 min,重氮化过程中严格控制反应温度在 0~5℃;加入少量尿素,搅拌 5 min,直到淀粉-碘化钾试纸在 3 s 内不变为蓝色,得到澄清透明的以三氟乙酸为酸性介质制备的邻硝基苯胺重氮盐。

1.2.3 不同 pH 条件下重氮盐的配制

分别准确移取 1 mL 上述两种工艺制备的邻硝基苯胺重氮盐,精确稀释 500 倍,并分别将其 5 个等分,调节各重氮盐溶液 pH 分别为 2、4、6、8、10,15℃条件下储存不同时间,待测。

1.2.4 重氮盐稳定性测试

目前对于重氮盐稳定性的研究主要采用紫外-可见光谱仪进行测试,通过吸收光谱的变化来讨论重氮盐的稳定性^[10]。

将上述定容好的不同 pH 条件下的两种重氮盐溶液在 15℃下保存。分别测试不同储存时间下重氮盐溶液的紫外可见吸光度曲线,储存时间取 0、15、30、45、60、90、120、150 min 八档。

2 结果与讨论

2.1 盐酸制备邻硝基苯胺重氮盐及其稳定性分析

2.1.1 邻硝基苯胺在盐酸中的溶解性

如表 1 所示,以盐酸为酸性介质制备邻硝基苯胺重氮盐时,邻硝基苯胺在盐酸中的溶解较差,只有在 70℃条件下溶解 30 min 才能使其完全溶解。当降温至重氮化温度 0~5℃时,溶解的邻硝基苯胺又会析出,呈悬浮颗粒,影响下一步的重氮化;其次,高温条件下对邻硝基苯胺溶解,会加速盐酸的挥发,影响工作环境,同时也会对重氮化反应产生一定的影响。

表 1 盐酸对邻硝基苯胺的溶解性能

溶解温度/℃	溶解时间/min	溶解情况
0~5	30	不溶解
10	30	微溶
40	30	部分溶解
70	30	完全溶解

2.1.2 储存时间对盐酸制备的邻硝基苯胺重氮盐稳定性的影响

重氮化合物在不同 pH 值时有不同的异构体,

其活泼性不同。如图 2 所示。

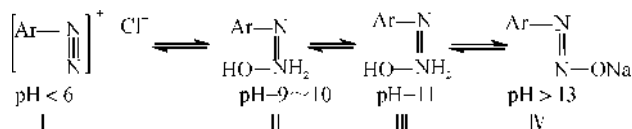


图 2 不同 pH 值下重氮化合物的结构变化

其中(I)式较稳定,偶合能力和偶合速度均较小;(II)式比较活泼,容易与偶合剂偶合,也能自身偶合^[11]。选择重氮盐的活泼性居中的 pH 值作为储存 pH 来讨论邻硝基苯胺重氮盐的稳定性,即研究 pH6 时邻硝基苯胺重氮盐的稳定性。

以盐酸为酸性介质制备的邻硝基苯胺重氮盐在 pH6,15℃条件下储存时,不同时间段的紫外-可见分光光谱图如图 3 所示。

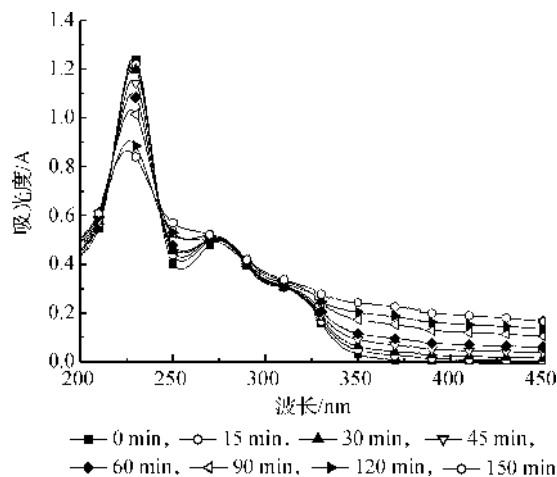


图 3 储存时间对盐酸制备重氮盐紫外-可见分光光谱影响

当以盐酸为酸性介质制备邻硝基苯胺重氮盐时,所制备的邻硝基苯胺重氮盐在 pH6,15℃条件下储存时,其不同时间段下的紫外-可见分光光度仪所测得的溶液吸光度有很大的变化,在波长为 230 nm 处的吸收峰的溶液吸光度随着时间的延长下降比较明显;但在可见光区,重氮盐的吸光度随着时间的延长呈上升趋势,表明溶液颜色逐渐加深,可能产生了自偶合等其他反应^[12]。即以盐酸为酸性介质制备的邻硝基苯胺重氮盐在储存时被分解或生成了其他物质,储存稳定性较差。

2.2 三氟乙酸制备邻硝基苯胺重氮盐及其稳定性分析

2.2.1 邻硝基苯胺在三氟乙酸中的溶解性

如表 2 所示,当以三氟乙酸为酸性介质制备邻硝基苯胺重氮盐时,三氟乙酸在 10℃条件下 10 min 即可完全溶解邻硝基苯胺,重氮化温度 0~5℃条件下,也仅用 20 min 即可将邻硝基苯胺完全溶解。综

可知,邻硝基苯胺在三氟乙酸水溶液中有较好的溶解性。

表2 三氟乙酸对邻硝基苯胺的溶解性能

溶解温度/℃	溶解时间/min	溶解情况
0~5	10	少量剩余
0~5	20	完全溶解
10	10	完全溶解

2.2.2 储存 pH 对三氟乙酸制备的邻硝基苯胺重氮盐稳定性的影响

以三氟乙酸为酸性介质制备的邻硝基苯胺重氮盐在不同 pH 条件下的紫外-可见分光光谱图如图 4 所示。

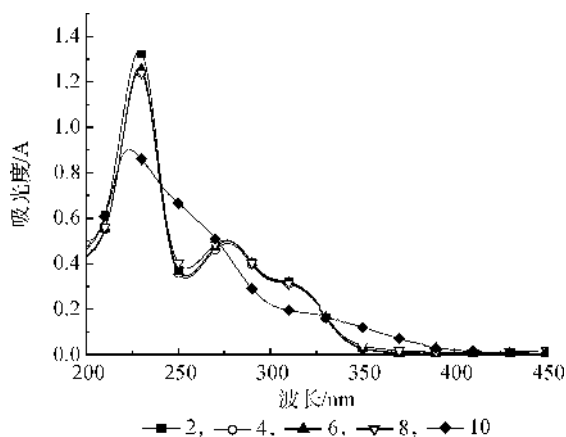


图4 不同 pH 对三氟乙酸制备重氮盐紫外可见光谱的影响

将邻硝基苯胺重氮盐溶液进行 pH 调节至 2、4、6、8、10 五档,并及时测试不同 pH 条件下的光谱曲线,如图 4 所示。当 pH 为 2、4、6 和 8 时,在波长为 230nm 处的吸收峰的溶液吸光度有所下降,但峰型、峰位基本不变,表明邻硝基苯胺重氮盐在 pH 2~8 范围内下其稳定性较好;当 pH 为 10 时,紫外光谱曲线的峰型、峰位和峰高均发生了很大的变化,并在可见光区有光谱吸收,这表明邻硝基苯胺重氮盐在 pH10 的条件下可能发生了自偶合、反式重氮化等化学变化,其稳定性严重降低,重氮盐不适宜在 pH10 的条件保存。综上分析表明三氟乙酸制备邻硝基苯胺重氮盐具有较好的稳定性,在 pH2~8 范围内,pH 对重氮盐紫外可见吸收没有明显影响。

2.2.3 储存时间对三氟乙酸制备的邻硝基苯胺重氮盐稳定性的影响

将三氟乙酸制备的邻硝基苯胺重氮盐溶液在 pH6, 15℃ 条件下储存不同时间,讨论了不同储存时间下重氮盐的稳定性能。不同储存时间下重氮盐的紫外-可见分光光谱图如图 5 所示。

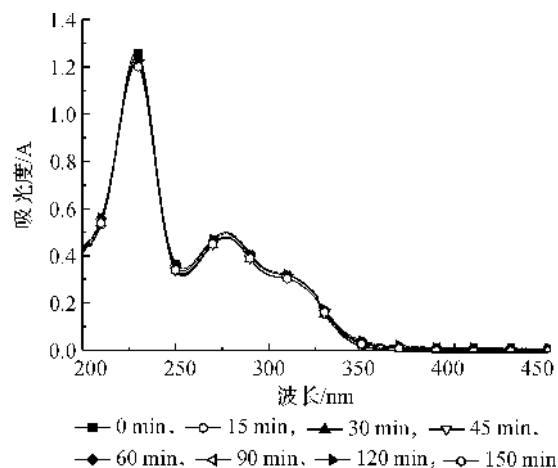


图5 储存时间对三氟乙酸制备的重氮盐紫外-可见分光光谱的影响

以三氟乙酸为酸性介质制备的邻硝基苯胺重氮盐溶液在 pH6, 15℃ 条件下储存时,随着时间的延长其紫外-可见分光光谱没有明显的变化,表明以三氟乙酸为酸性介质制备的邻硝基苯胺重氮盐在此条件下储存比较稳定。原因可能在于以三氟乙酸为酸性介质制备的邻硝基苯胺重氮盐中含有与其结合的三氟乙酸根阴离子,而三氟乙酸化学性质和生物性质极为稳定^[13-14],分子中具有极强的 C—F 键,其生成和断裂均需要很高的能量,所以在一定程度上保护了重氮盐的分解。

3 结 论

a) 三氟乙酸有助于邻硝基苯胺的溶解,在 0~5℃、20 min 内就能完全溶解;

b) 三氟乙酸制备邻硝基苯胺重氮盐稳定性更好,在 15℃、pH6 条件下保存 150 min,其紫外可见光谱不发生变化。

参考文献:

- [1] Baltova S, Vassileva V. Photochemical behaviour of natural silk-II. mechanism of fibroin photodestruction [J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 60(1): 61-65.
- [2] Evans N A, Rosevear J, Waters P J, et al. Photoprotection of wool with sulfonated 2-(2'-hydroxyaryl)-2H-benzotriazoles[J]. Polymer Degradation and Stability, 1986, 14(3): 263-284.
- [3] Millington K R. Photoyellowing of wool, part 2: photoyellowing mechanisms and methods of prevention [J]. Coloration Technology, 2006, 122(6): 301-316.
- [4] Li S, Albertsson A C, Gupta A, et al. Functional polymers. XXVII: 2 [2-hydroxy-4-acryloxy (methacry-

- loxy) phenyl] 2H-benzotriazole; Monomers, polymers, and copolymers[J]. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 1984, 115(6-7): 853-868.
- [5] Li S, Gupta A, Vogl O. Functional polymers; XXI[J]. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 1983, 114(8-9): 937-951.
- [6] 黄瑞鑫, 沈 梅. 世界精细化工产品质量标准汇编[M]. 北京: 化工部标准化研究所, 1989: 771-775.
- [7] 侯毓汾, 朱振华, 王任之, 等. 染料化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1994.
- [8] 陈关龙. 色基重氮化及其技术控制[J]. 纺织装饰科技, 1995(2): 31-34.
- [9] Jones M W, Mantovani G, Blindauer C A, et al. Direct peptide bioconjugation/PEGylation at tyrosine with linear and branched polymeric diazonium salts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(17): 7406-7413.
- [10] 谢普会, 郭丰启, 李 娟, 等. 新型芳香重氮盐的光与热稳定性研究[J]. 影像科学与光化学, 2012, 30(2): 118-124.
- [11] 王雪良, 周 肱. 芳香重氮盐的稳定性问题[J]. 华东纺织工学院学报, 1981(4): 76-83.
- [12] 王云霞, 刘小森. 抗坏血酸钙水溶液颜色检测方法的改进[J]. 河北工业科技, 2013, 30(1): 60-62.
- [13] 张在利, 曾子敏, 刘忠文. 三氟乙酸的制备及应用[J]. 化工新型材料, 2004, 32(9): 44-46.
- [14] 卿凤翎, 邱小龙. 有机氟化学[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 22-25.

Preparation of O-Nitroaniline Diazonium Salt with Trifluoroacetic Acid and Its Stability Analysis

HE Kai-jun^{1a}, WANG Zong-qian^{1a,2}, CUI Zhi-hua^{1b}, ZHAO Xu-liang^{1a}, CHEN Wei-guo^{1b}

(1a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education of China; 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: Hydrochloric acid and trifluoroacetic acid were used to prepare o-nitroaniline diazonium salt. First of all, contrastive analysis of the solubility of hydrochloric acid, trifluoroacetic acid for o-nitroaniline was carried out. The influences of storage time, temperature and pH on the stability of the diazonium solution were discussed through analysis of UV-vis spectra peak and peak height of the diazonium solution. The experiment shows that trifluoroacetic acid can dissolve o-nitroaniline well within 20 min under 0~5°C; meanwhile, o-nitroaniline diazonium salt solution prepared with trifluoroacetic acid has good stability under the conditions of 15°C and pH 6.

Key words: o-nitroaniline; trifluoroacetic acid; hydrochloric acid; diazonium salt; stability

(责任编辑: 许惠儿)