

文章编号: 1006-9941(2008)04-0398-03

## 酸性离子液体存在下甲苯的硝酸硝化(II)

齐秀芳, 程广斌, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了实现一种环境友好的绿色硝化途径, 以 1-甲基 3-丁磺酸咪唑型离子液体  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{pTSA}^-, \text{CF}_3\text{COO}^-, \text{BF}_4^-$ ) 为溶剂和催化剂, 进行了甲苯的硝酸(67%)硝化反应研究。结果表明,  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$  表现出了最好的催化效果, 当甲苯与硝酸的摩尔比为 1:1, 离子液体的用量为底物的 5% (摩尔分数), 80 °C 反应 22 h, 可使甲苯的转化率达到 65.1%, 一硝基甲苯的收率为 40.7%, 邻/对为 1.24。

**关键词:** 应用化学; 酸性离子液体; 催化; 硝化; 甲苯; 硝酸(67%)

**中图分类号:** TJ55; O643.32

**文献标识码:** A

### 1 引言

硝化反应是有机合成化学和化工生产中重要的有机单元反应, 可提供重要的染料、医药中间体和含能材料。甲苯硝化既可以制备 2, 4, 6-三硝基甲苯(TNT), 又能合成对氨基苯甲酸等医药、染料中间体。目前工业上普遍采用硝磺混酸硝化甲苯, 这种方法往往生成一硝基和多硝基甲苯的混合物以及氧化副产物, 并且对设备腐蚀、环境污染都较严重。近年来有机化学家们研究了多种较为环境友好的催化硝化法<sup>[1-3]</sup>, 但仍存在使用大量挥发性含氯有机溶剂等问题。

近年来离子液体(ionic liquid, IL)作为绿色溶剂和催化剂应用于各种化学反应受到了很大的关注<sup>[4-6]</sup>。利用离子液体对有机物、无机物广泛的溶解能力及可调的 Brønsted/Lewis 酸性, 以离子液体为溶剂和催化剂进行硝化反应, 具有积极的研究意义和环境意义, 为此我们展开了大量的研究工作, 希望由此实现一种环境友好的绿色硝化途径。

取代基含有磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )的离子液体是一类新型的功能离子液体,  $-\text{SO}_3\text{H}$  的引入使得这类离子液体具有较强的 Brønsted 酸性。另外, 无论从工业还是环境的角度, 稀硝酸都是理想的硝化试剂, 硝化副产物只有水。Qiao<sup>[7]</sup>报道了离子  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{mim}][\text{TfO}]$  催化甲苯的硝酸(62%)硝化, 甲苯的转化率为 93.2%, 但未提及硝化产物的收率; Earle<sup>[8]</sup>报道了甲

苯在  $[\text{bmim}]\text{X}$  存在下与硝酸的反应, 指出 X 为甲磺酸根  $[\text{OMs}]$  时, 甲苯被氧化为苯甲酸。笔者以 1-甲基 3-丁磺酸咪唑型离子液体  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{pTSA}^-, \text{CF}_3\text{COO}^-, \text{BF}_4^-$ ) 为溶剂和催化剂, 对甲苯的硝酸(67%)硝化反应进行了研究。

### 2 实验

#### 2.1 仪器和试剂

所用试剂均为分析纯。1-甲基咪唑和 1,4-丁磺内酯购自 Acros Organics。甲苯用 4A 分子筛干燥。

Thermo-Finnigan LCQ Deca XP 液质联用仪(美国), UV-240 紫外-可见光谱仪(日本), Bruker Advanced Digital 300-MHz 核磁共振仪(瑞士)。

Agilent Technologies 6820 气相色谱仪(美国), OV-101 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m), FID 检测器。硝化产物的 GC 测试条件: 汽化温度 250 °C; 柱箱温度, 初始温度 100 °C, 升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>, 终止温度 130 °C, 保持时间 2 min; 检测器温度 250 °C。

#### 2.2 1-甲基 3-丁磺酸咪唑酸性离子液体的合成<sup>[5-6]</sup>

将 1-甲基咪唑(10 mmol)和 1,4-丁磺内酯(10 mmol)于 25 mL 茄形瓶中 40 °C 充分搅拌反应至完全固化(约 24 h), 用乙醚反复洗涤至乙醚洗涤液中不含反应物, 真空干燥, 称量(收率为 65% ~ 70%)。然后以少量水为溶剂将之溶解, 加入等物质的量的酸(pTSA, HBF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>COOH), 80 °C 回流反应 4 ~ 6 h, 然后旋蒸除水, 用乙醚洗涤, 真空干燥, 得无色粘稠液体。总收率为 65% ~ 70%。合成的离子液体经<sup>1</sup>HNMR 和质谱表征, 谱图数据与文献[5-6]相类似, 说明成功合成了该系列离子液体。

收稿日期: 2007-06-20; 修回日期: 2008-03-25

作者简介: 齐秀芳(1976-), 女, 在读博士, 研究方向为绿色硝化反应。

通讯联系人: 程广斌(1967-), 男, 副教授, 博士, 主要从事有机中间体的绿色合成研究。e-mail: gcheng@mail.njust.edu.cn

### 2.3 1-甲基-3-丁磺酸咪唑酸性离子液体的酸性测定

以对-硝基苯胺( $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )为指示剂, 配制离子液体的二氯甲烷溶液( $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 用紫外-可见光谱法测定。波长范围为  $220 \sim 500 \text{ nm}$ , 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 离子液体的酸性强弱顺序为:  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{pTSO} > [\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO} > [\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{BF}_4$ 。

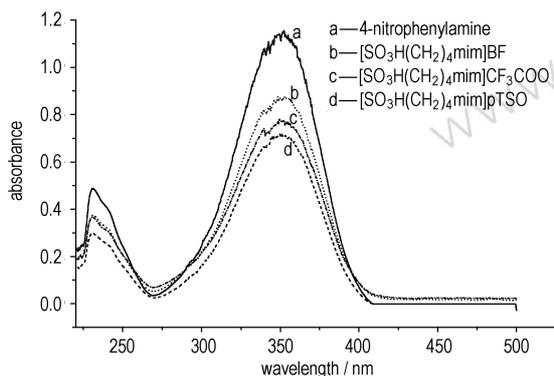
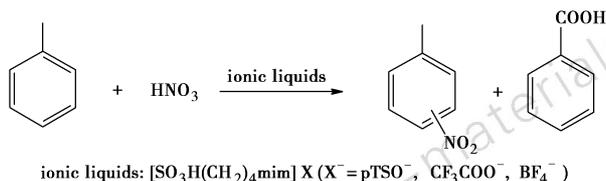


图 1 离子液体的紫外-可见吸收谱图

Fig. 1 UV-vis absorbances of ionic liquids

### 2.4 硝化反应

称取一定量的干燥离子液体于  $25 \text{ mL}$  茄形瓶中, 依次加入  $1.06 \text{ mL}$  甲苯( $10 \text{ mmol}$ )和  $0.70 \text{ mL}$  硝酸( $66\% \sim 68\%$ , 约  $10 \text{ mmol}$ ), 磁力搅拌, 在设定温度下反应一定时间后, 停止加热和搅拌, 加入  $0.2 \text{ mL}$  硝基苯(内标), 正己烷萃取( $5 \text{ mL} \times 3$ ), 简单倾析法分离有机相, 有机相合并后依次用饱和  $\text{NaHCO}_3$  (适量)、水( $5 \text{ mL} \times 3$ )、饱和  $\text{NaCl}$  溶液( $5 \text{ mL} \times 2$ )洗涤, GC 测试。反应见 Scheme 1。



Scheme 1

## 3 结果与讨论

$[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$  存在下甲苯的硝酸( $67\%$ )硝化反应结果见表 1。

(1) 离子液体的用量对甲苯的转化率和硝化产物的收率都有很大影响(Entry 1-7)。随离子液体的用量增加, 甲苯的转化率先减小后增大而后又减小, 离子液体的用量为  $10\%$  (摩尔分数)时转化率最高; 硝化产物的收率先增大后减小, 这可能是因为随离子液体用

量的增加, 离子液体对硝酸的溶剂化效应增强, 生成的硝酰阳离子的量减少, 因此硝化产物的收率减小。随着离子液体用量的增加, 邻、对硝基甲苯的比例( $o/p$ )减小, 对位选择性增加。因此, 综合考虑转化率、收率和对位选择性三个方面, 离子液体的用量宜为硝化底物的  $5\%$  (摩尔分数), 此时对硝基甲苯的收率最大。

表 1 离子液体  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$  存在下

甲苯的硝酸( $67\%$ )硝化反应<sup>1)</sup>

Table 1 Nitration of toluene with nitric acid ( $67\%$ ) in the presence of ILs  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$

entry	$\text{X}^-$	amount of IL / % <sup>2)</sup>	$T$ / $^{\circ}\text{C}$	$t$ / h	conv. / % <sup>3)</sup>	yield / % <sup>4)</sup>	product distribution / %			$o/p$
							ortho	meta	para	
1	pTSO <sup>-</sup>	1	50	24	81.0	23.8	58.8	5.3	35.9	1.64
2	pTSO <sup>-</sup>	3	50	24	57.3	27.1	56.1	6.2	37.7	1.49
3	pTSO <sup>-</sup>	5	50	24	46.9	24.4	52.6	5.4	42.0	1.25
4	pTSO <sup>-</sup>	6.7	50	24	61.7	23.1	52.6	5.3	42.1	1.25
5	pTSO <sup>-</sup>	10	50	24	87.1	17.7	52.3	5.1	42.6	1.23
6	pTSO <sup>-</sup>	20	50	24	65.9	11.1	52.6	4.7	42.7	1.23
7	pTSO <sup>-</sup>	100	50	24	19.2	1.2	57.3	0	42.7	1.34
8	pTSO <sup>-</sup>	5	60	22	49.4	29.2	52.2	5.8	42.0	1.24
9	pTSO <sup>-</sup>	5	70	22	56.7	33.5	52.1	5.5	42.4	1.23
10	pTSO <sup>-</sup>	5	80	22	62.1	36.3	51.6	5.9	42.5	1.21
11	CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	5	80	22	65.1	40.7	51.9	6.1	42.0	1.24
12	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5	80	22	96.4	40.0	56.4	5.5	38.0	1.48
13	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10	55	22	74.1	36.9	52.1	6.1	41.2	1.25
14	pTSO <sup>-</sup>	5	80	46	83.5	41.7	51.4	5.8	42.8	1.20
15	CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	5	80	46	89.2	49.3	51.1	6.1	42.9	1.19

Note: 1) Mole ratio of toluene/ nitric acid is 1 : 1; 2) Percent of the substrate by molar; 3) Conversion of toluene; 4) Calculated from GC.

(2) 升高温度反应转化率大大提高, 但相应的收率却增加缓慢, 说明副反应增多。

(3) 阴离子不同, 离子液体催化作用有所差别, 副反应发生程度也不同。三者相比,  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{BF}_4$  存在下甲苯的硝酸( $67\%$ )硝化反应体系更易发生副反应, 如表 1 中 Entry 12 转化率为  $96.4\%$ , 收率为  $40.0\%$ 。相比而言,  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$  存在下得到的一硝基甲苯的收率高于另外两种, 如 Entry 11 和 Entry 15 收率分别为  $40.7\%$  和  $49.3\%$ 。离子液体的酸性强弱顺序为:  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{pTSO} > [\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO} > [\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{BF}_4$  (见图 1), 可知硝化产物的收率与离子液体的酸性强弱不一致, 这可能一方面是因为这些离子液体的酸性都不是太强, 所以酸强度的不同对硝化产物收率的影响不明显; 同时  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{pTSO}$  粘度较大, 阴离子体积也较大, 催化作用较缓慢, 而  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$  和  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{BF}_4$

的流动性较好;其次,三者都溶于硝酸(67%), $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{pTSO}$ 和 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{BF}_4$ 不溶解甲苯,而 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$ 对甲苯有一定的溶解作用,因此 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$ 催化的硝化反应有最高的硝化产物收率。从硝化产物的邻、对异构体的比值( $o/p$ )来看,相同条件下 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{pTSO}$ 体系与 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$ 体系接近,分别为1.21和1.24,小于 $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{BF}_4$ 的体系( $o/p = 1.48$ ),说明阴离子为有机酸根的 IL 催化的硝化反应对位选择性较好,这可能与有机酸根离子对甲苯的亲合作用和极化作用有关。从甲苯转化率看,相同条件下三种体系的大小顺序为: $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{BF}_4 > [\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO} > [\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{pTSO}$ ,与离子液体的酸性顺序相反,说明 IL 酸强度越小,副反应发生的越多。

(4) 从 Entry 10 和 Entry 14、Entry 11 和 Entry 15 的比较来看,转化率增大的量高于产物收率提高量很多,说明反应时间延长,会使副反应增加。收集正己烷萃取相的水洗液浓缩后经质谱测试,得知副产物主要为苯甲酸,说明主要发生了氧化副反应。

$[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$  系列离子液体含 $-\text{SO}_3\text{H}$ ,具有 Brønsted 酸性,其催化甲苯的硝酸硝化反应的机理可能与传统硝硫混酸硝化的机理相似,在 Brønsted 酸性离子液体作用下,产生硝酰阳离子 $\text{NO}_2^+$ ,然后硝酰阳离子与苯环发生亲电加成并脱 $\text{H}^+$ 形成硝化产物。

稀硝酸是较弱的硝化剂,具有强的氧化性。如果催化剂酸性不够强,不能使硝酸主要按碱式电离产生硝酰阳离子 $\text{NO}_2^+$ ,则较高温度下硝酸必然表现出强的氧化作用,使相当一部分甲苯转化为苯甲酸。因此,优化阴阳离子的配对,提高离子液体的酸性强度,是提高其在芳烃的稀硝酸硝化反应中催化活性的一条必要途径。

## 4 结 论

$[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{pTSO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) 系列离子液体在催化甲苯的硝酸(67%)硝化反应中, $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$  表现出了最好的催化效果,在摩尔分数为 5% 离子液体用量下,甲苯与硝酸的摩尔比为 1 : 1, 80 °C 反应 22 h, 甲苯的转化率为 65.1%, 一硝基甲苯的收率为 40.7%, 邻/对为 1.24。

与固体酸催化剂相比,离子液体的制备更为简便,更易于回收和重复使用,离子液体催化硝化反应的活性较高,硝化产物的选择性优于传统的硝硫混酸硝化。

### 参考文献:

- [1] Barrett A G M, Braddock D C, Ducray R, et al. Lanthanide triflate and triflate catalyzed atom economic nitration of fluoro arenes [J]. *Synlett*, 2000: 57-59.
- [2] Dagade S P, Waghmode S B, Kadam V S, et al. Vapor phase nitration of toluene using dilute nitric acid and molecular modeling studies over beta zeolite [J]. *Appl Catal, A*, 2002, 226: 49-61.
- [3] Peng X, Suzuki H, Lu C. Zeolite-assisted nitration of neat toluene and chlorobenzene with a nitrogen dioxide/molecular oxygen system. Remarkable enhancement of para-selectivity [J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42: 4357-4359.
- [4] Dupont J, Souza R F, Suarez P A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis [J]. *Chem Rev*, 2002, 102: 3667-3692.
- [5] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. Novel brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5962-5963.
- [6] Gui J Z, Ban J Y, Cong X H, et al. Selective alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by brønsted acidic imidazolium salts [J]. *J Mol Catal A*, 2005, 225: 27-31.
- [7] Qiao K, Yokoyama C. Nitration of aromatic compounds with nitric acid catalyzed by ionic liquids [J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(7): 808-809.
- [8] Earle M J, Katdare S P, Seddon K R. Paradigm confirmed: the first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions [J]. *Organic Letters*, 2004, 6(5): 707-710.

## Nitration of Toluene with Nitric Acid in the Presence of Acidic Ionic Liquids( II )

QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Nitration of toluene was carried out with nitric acid (67%) in the presence of  $\text{SO}_3\text{H}$ -functional ionic liquids  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{pTSO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) to develop a green nitration process. Results show that  $[\text{SO}_3\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$  has the best catalytic activity. The conversion of toluene can be up to 65.1%, the yield of mononitrotoluenes can be 40.7% and the ratio of ortho/para can be 1.24, when the mole ratio of toluene to nitric acid is 1 : 1, the absorption of ionic liquid is five percent of the substrate by molar, the reaction temperature is 80 °C and the reaction time is 22 hours.

**Key words:** applied chemistry; acidic ionic liquid; catalysis; nitration; toluene; nitric acid (67%)