

文章编号: 1006-9941(2007)02-0122-03

## 离子液体催化甲苯绿色硝化反应研究

方东, 施群荣, 巩凯, 刘祖亮, 吕春绪

(南京理工大学化工学院精细化工系, 江苏南京 210094)

**摘要:** 合成了1-甲基-3-丙磺酸基咪唑硫酸氢盐[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]功能化室温离子液体,以[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]作催化剂,质量分数为68%的硝酸为硝化试剂,能够实现甲苯绿色硝化反应。原料  $n(\text{硝酸}): n(\text{甲苯}): n(\text{催化剂})$  为150: 50: 1,于60℃下反应10 h,一硝化产率为70.4%,选择性100%, $p/o$ 值为0.7。反应结束产物与催化体系分层,通过简单的倾析可实现产物的分离,催化剂能够循环使用。

**关键词:** 有机化学; 离子液体; 硝化; 绿色工艺; 甲苯

**中图分类号:** TJ55; TQ560.7

**文献标识码:** A

### 1 引言

甲苯硝化是工业上应用最早的芳烃亲电取代反应,其硝化产物是重要的精细化工中间体,可广泛用于染料、医药、农药及炸药<sup>[1]</sup>。目前工业上采用的由硫酸、硝酸组成的混酸硝化传统工艺,不仅对设备腐蚀严重,而且后处理时产生大量的含酸废水,造成环境污染<sup>[2]</sup>。因此,研究开发低能耗、环境友好的清洁硝化新工艺是可持续发展道路的必然趋势和未来的发展方向。近年来,氟相<sup>[3,4]</sup>及离子液体中<sup>[5-10]</sup>硝化反应的研究十分活跃,为了降低生产成本有利于推广应用,减小硝化产物在催化体系中的溶解度,本研究合成了1-甲基-3-丙磺酸基咪唑硫酸氢盐[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]功能化室温离子液体,考察了68%的稀硝酸作硝化试剂,[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]作催化剂,催化甲苯清洁硝化反应。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器和试剂

Bruker DRX300 (300 MHz)、Bruker DRX300 (75.5 MHz)核磁共振仪,FINNIGAN TSQ QUANTUM ULTRA AM (Thermal, USA) LC/MS 质谱仪,FINNIGAN Trace Ultra-Trace DSQ GC/MS 气质联用仪,AGILIEN 气相色谱仪。

所用的原料为68%硝酸(南京化学试剂厂,分析纯),96%硫酸(南京化学试剂厂,分析纯),*N*-甲基咪唑(德国 ABCR 公司,化学纯),甲苯(南京化学试剂

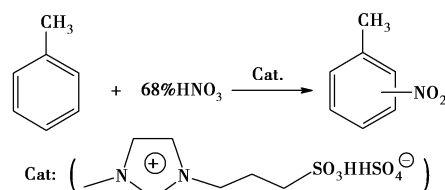
厂,分析纯),未经进一步提纯直接使用。

#### 2.2 离子液体的合成

功能化室温离子液体1-甲基-3-丙磺酸基咪唑硫酸氢盐[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]参照文献[8]合成。[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]的光谱分析数据与其结构相符,<sup>1</sup>H NMR(D<sub>2</sub>O)δ: 2.03(*m*,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 2.64(*t*,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 3.62(*s*, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.08(*t*,  $J = 6.9\text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 7.17(*d*,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1H, CH), 7.24(*d*,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1H, CH), 8.47(*s*, 1H, CH)。<sup>13</sup>C NMR(D<sub>2</sub>O)δ: 25.48, 36.46, 47.66, 48.13, 122.57, 124.32, 136.53。MS  $m/z$ : 302.0 (M<sup>+</sup>), 300.93 (100)。

#### 2.3 硝化反应

按照  $n(\text{甲苯}): n(\text{硝酸})$  为20 mmol: 60 mmol 的比例先把原料甲苯和0.2~6 mmol 功能化室温离子液体[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]加入到圆底烧瓶中,在搅拌下滴加68%的硝酸(反应见 Scheme 1),然后在一定温度下搅拌反应5~24 h,反应结束后静置冷却到室温,反应体系分为双液相,经GC/MS分析上层为硝化产物和未反应完的原料甲苯,下层为离子液体催化体系和过量的硝酸以及硝化反应产生的水,通过简单的倾析便可将产物与催化体系分离,产物的定性分析和定量分析分别在 FINNIGAN Trace Ultra-Trace DSQ GC/MS 气质联用仪和美国 AGILIEN 气相色谱仪上进行,数据处理使用 Cerity QA-QC 软件系统。催化体系不经任何处理直接用于下一次硝化反应。



Scheme 1

收稿日期: 2006-06-16; 修回日期: 2006-08-30

基金项目: 国防科工委兵器科技预先研究项目(ZY020103-1)

作者简介: 方东(1968-),男,高级工程师,博士研究生,主要研究方向为含能材料、精细有机合成、绿色化学。e-mail: fangdong106@163.com

### 3 结果讨论

#### 3.1 反应温度对硝化反应的影响

在优化反应工艺条件实验中,首先考察在[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]中反应温度对一硝化选择性和硝化产物中邻、间、对位比例的影响,从25~110℃改变反应温度,原料*n*(甲苯):*n*(硝酸)为20 mmol:60 mmol,催化剂为0.4 mmol。结果见表1所示。

表1 反应温度对硝化反应的影响  
Table 1 Effects of temperature on nitration reaction

| <i>T</i><br>℃ | yield<br>% | selectivity<br>% | yield of isomers / % |      |      |
|---------------|------------|------------------|----------------------|------|------|
|               |            |                  | ortho                | meta | para |
| r. t          | 34.7       | 100              | 58.2                 | 5.7  | 36.1 |
| 35            | 43.2       | 100              | 57.2                 | 5.7  | 37.1 |
| 45            | 53.5       | 100              | 57.2                 | 6.0  | 36.9 |
| 60            | 70.4       | 100              | 57.0                 | 5.5  | 37.5 |
| 80            | 66.3       | 92.5             | 57.0                 | 5.7  | 37.3 |
| 110           | 66.9       | 87.8             | 56.0                 | 6.0  | 38.0 |

Note: Reaction condition: toluene (20 mmol), nitric acid (60 mmol of 68%), [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] (0.4 mmol), 10 h.

实验结果表明,反应温度对硝化产率的影响很大,温度的升高有利于一硝化产率的提高,当温度超过60℃时(60~80℃)硝化产率开始小幅下降,至80℃(80~110℃)后趋于平稳。硝化产物中邻位、对位、间位的比例随温度的变化呈小幅变化,其中邻位比例在r. t至110℃降低2%,而在35~80℃范围基本不变。间位比例基本不变。对位比例随温度升高总体呈上升趋势,这是因为甲苯硝化属于亲电取代反应,其邻位产物为动力学控制产物,对位为热力学控制产物,提高温度有利于热力学控制的产物的生成<sup>[1]</sup>。一硝化产物的选择性随着温度的升高稍有下降的趋势,这是因为温度较高时反应体系产生少量的2,4-二硝基苯和2,6-二硝基苯副产物所致。综合考虑,选择60℃作为最佳反应温度。

#### 3.2 反应时间对硝化反应的影响

反应时间对硝化产率和选择性的影响见表2。可以看出,反应时间的延长有利于硝化产率的提高。随反应时间的延长,硝化产物中邻位产物的比例总体呈小幅增加趋势,间位的比例呈小幅下降趋势,对位的比例出现先增加后下降的现象,反应时间为10 h时对位的比例呈现最大值。一硝化的选择性随时间的延长有下降的趋势,因为过长的反应时间导致2,4-二硝基苯和2,6-二硝基苯副产物生成从而降低了选择性。实验选取10 h为最佳的反应时间。

#### 3.3 催化剂的用量对硝化反应的影响

实验考察了催化剂的用量对硝化反应的影响,结

果见表3。加入少量的催化剂(0.12 g)时硝化产率最高,当催化剂的量超过0.6 g后,产率下降的趋势较大。随着催化剂的量逐渐增加,邻位和间位异构体的比例略有减小,而对位的比例却略有增加,可以认为基本保持不变。因此,催化剂的用量为0.12 g为佳。

表2 反应时间对硝化反应的影响

Table 2 Effects of reaction time on nitration reaction

| time<br>/ h | yield<br>/ % | selectivity<br>/ % | yield of isomers / % |      |      |
|-------------|--------------|--------------------|----------------------|------|------|
|             |              |                    | ortho                | meta | para |
| 5.0         | 47.8         | 100                | 56.8                 | 6.2  | 37.0 |
| 7.5         | 56.5         | 100                | 56.6                 | 6.2  | 37.2 |
| 10.0        | 70.4         | 100                | 57.0                 | 5.5  | 37.5 |
| 12.5        | 62.3         | 97.2               | 60.0                 | 4.0  | 36.1 |
| 15.0        | 65.9         | 97.1               | 59.3                 | 4.2  | 36.5 |

Note: Reaction condition: toluene (20 mmol), nitric acid (60 mmol of 68%), [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] (0.4 mmol), 60℃.

表3 催化剂的用量对硝化反应的影响

Table 3 Effects of ratio of catalyst on nitration reaction

| catalyst<br>/ g | yield<br>/ % | selectivity<br>/ % | yield of isomers / % |      |      |
|-----------------|--------------|--------------------|----------------------|------|------|
|                 |              |                    | ortho                | meta | para |
| 0.06            | 65.6         | 100                | 57.1                 | 5.6  | 37.3 |
| 0.12            | 70.4         | 100                | 57.0                 | 5.5  | 37.5 |
| 0.60            | 64.8         | 100                | 57.0                 | 5.5  | 37.6 |
| 1.20            | 60.5         | 100                | 56.7                 | 5.9  | 37.4 |
| 1.80            | 42.7         | 100                | 56.7                 | 5.4  | 37.9 |

Note: Reaction condition: toluene (20 mmol), nitric acid (60 mmol of 68%), 10 h, 60℃.

#### 3.4 离子液体的循环使用性能

无论从经济的角度还是从环境保护出发,催化材料的可再生利用性能都是考察催化材料的一项极为重要的指标。硝化反应结束后体系分为液-液两相,将分离出来的含有离子液体[MIMPS][HSO<sub>4</sub>]的水溶液不经处理直接投料进行下一批次的反应,选取实验优化的反应条件,考察循环使用中原料转化率和硝化产率的变化。如表4所示,离子液体经过3次循环使用,其催化活性并未降低,相反,第二次和第三次循环产率比第一次高,而三次循环都没有分离副产物水,说明硝酸的浓度的降低却没有影响一硝化产率,其中的原因有待进一步研究。

表4 催化剂的循环使用性能

Table 3 Effects of catalyst recycle on nitration reaction

| recycle<br>times | yield<br>/ % | selectivity<br>/ % | yield of isomers / % |      |      |
|------------------|--------------|--------------------|----------------------|------|------|
|                  |              |                    | ortho                | meta | para |
| 1                | 68.3         | 98.1               | 57.2                 | 5.7  | 37.1 |
| 2                | 78.5         | 97.9               | 57.0                 | 5.8  | 37.2 |
| 3                | 74.4         | 97.8               | 57.0                 | 5.7  | 37.3 |

## 4 结论

合成的 1-甲基-3-丙磺酸基咪唑硫酸氢盐 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 功能化室温离子液体作为催化剂, 68% 的稀硝酸可与甲苯进行清洁硝化反应, 原料  $n$  (催化剂):  $n$  (甲苯):  $n$  (硝酸) 为 1: 50: 150, 在 60 °C 下反应 10 h, 一硝化产率达 70.4%, 选择性为 100%,  $p/o$  值为 0.7。通过简单的倾析就可实现硝化产物与催化体系的分离, 催化剂能够循环使用。该工艺符合绿色化学的发展方向, 具有良好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学 [M]. 北京: 兵器工业出版社. 2000.
- [2] K. Smith, S. Almeer, Peters. Regioselective mononitration of aromatic compounds by zeolite/dinitrogen tetroxide/air in a solvent-free system [J]. *Chem Commun*, 2001: 2478–2479.
- [3] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究 (I) [J]. 含能材料, 2005, 13(1): 52–54.  
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluorous biphasic system (I) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 52–54.
- [4] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究 (II) [J]. 含能材料, 2006, 14(1): 29–31.  
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluorous biphasic system (II) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 29–31.
- [5] K Smith, S Liu, G A El-Hiti. Regioselective mononitration of simple aromatic compounds under mild condition in ionic liquids [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 8611–8615.
- [6] K K Laali, V J Gettwert. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents [J]. *J Org Chem*, 2001, 66: 35–40.
- [7] S Koguchi, T Kitazume. Synthetic utilities of ionic liquid-supported NHPI complex [J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47: 2797–2801.
- [8] R Rajagopal, K V Srinivasan. Ultrasound promoted para-selective nitration of phenols in ionic liquid [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, 10: 41–43.
- [9] N L Lancaster, V L Mestre. Aromatic nitrations in ionic liquids: the importance of cation choice [J]. *Chem Commun*, 2003: 2812–2813.
- [10] R Rajagopal, K V Srinivasan. Mono nitration of phenols with ferric nitrate in room temperature ionic liquid [J]. *Synth Commun*, 2003, 33: 961–966.

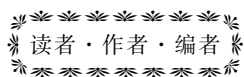
## Green Nitration of Toluene in Ionic Liquids

FNAG Dong, SHI Qun-rong, GONG Kai, LIU Zu-liang, LÜ Chun-xu

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

**Abstract:** Novel Brønsted ionic liquid 1-methyl-3-propanesulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] was prepared as catalyst for the green chemical processes of nitration reaction. Nitration reaction was carried out for 10 h at 60 °C with the catalyst to reactant molar ratio of 1: 50, and the yield of mononitration reaction was 70.4%, and selectivity of mononitration reaction was 100% with a para to ortho ratio of 0.7. Biphasic system of product and catalyst was obtained and the product could be separated simply by decantation. In addition, ionic liquid could be recovered and reused showing the possibility of a clean chemical process.

**Key words:** organic chemistry; ionic liquid; nitration reaction; clean process; toluene



## 中国化学会第三届全国化学推进剂学术交流会

中国化学会第三届全国化学推进剂学术交流会拟定于 2007 年 9 月 10~14 日在湖南张家界召开。会议由中国航天液体推进剂研究中心承办。

征文范围: (1) 液体、胶体、固体、膏体等推进剂最新研究进展; (2) 化学推进剂应用与生产技术; (3) 航天催化剂技术; (4) 航天燃料技术; (5) 化学推进剂分析技术; (6) 化学推进剂毒性毒理研究; (7) 化学推进剂防护技术与环保技术; (8) 化学推进剂配套工程(系统工程)技术; (9) 化学推进剂安全评价与管理; (10) 其它推进剂技术研究。截稿日期: 2007 年 5 月 31 日

通讯地址: 北京 7217 信箱(100074) 联系人: 贺芳

电话: 010-68743354 传真: 010-68190338