

文章编号: 1006-9941(2012)01-0013-05

Keggin 杂多阴离子基型 Brønsted 酸性盐催化甲苯的硝酸硝化

齐秀芳¹, 程广斌², 吕春绪²

(1. 西南科技大学极端条件物质特性实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 离子液体与固体酸联合应用是离子液体应用的新方向。首次合成了 Keggin 杂多阴离子基型 Brønsted 酸性盐 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMim}]\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 并考察了其在甲苯的硝酸(67%)硝化反应中的催化作用。结果表明, 该盐对甲苯的硝酸(67%)硝化反应具有良好的催化作用。在 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMim}]\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化下, 硝酸与甲苯的摩尔比为 3:1, 催化剂与甲苯的摩尔比为 1:10, 50 °C 反应 10 h, 一硝基甲苯的得率为 84.9%, 邻、对位产物异构体的比例为 1.21。

关键词: 应用化学; Keggin 杂多阴离子基型 Brønsted 酸性盐; 甲苯; 硝化; 硝酸(67%)

中图分类号: TJ55; O643.32

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.004

1 引言

离子液体存在下芳香化合物的硝化反应人们已进行了许多研究^[1-8]。但离子液体存在下稀硝酸硝化反应的结果仍难令人满意, 主要表现为硝化产物得率较低、副反应多。在所采用的离子液体中, 阳离子的类型变化较多, 阴离子则主要来自于几种常见酸如三氟甲磺酸、硫酸、对甲苯磺酸、氟硼酸等。因此作者试图改变阴离子的构型以提高离子液体的催化活性。

杂多酸是一类含有氧桥的多核配合物, 具有类似于分子筛的笼型结构特征^[9]。杂多酸组成简单、组分易调, 同时具有酸性和氧化性, 并可以通过改变组成元素调控其酸性; 由于杂多酸阴离子体积大、对称性高及电荷密度低, 杂多酸无论是处于固态还是液态, 都是强的质子酸, 而且所有质子均具有酸性, 其酸强度要比由相应中心原子或配位原子组成的无机酸强得多; 另外杂多酸表现出的准液相行为赋予了它独特的催化行为。这些特点使杂多酸在很多反应中表现出很高的催化活性, 因此在催化研究领域受到重视^[10-13]。

在杂多酸结构中, 缩合比为 1:12 的 Keggin 结构是最具代表性的杂多酸阴离子结构。根据杂多酸的性质, 推想由含有 Brønsted 酸性取代基的阳离子与 Keggin 杂多阴离子构成的离子盐可能会具有与普通酸

阴离子构成的离子液体盐不同的催化活性。Keggin 型杂多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 在甲苯的硝酸硝化 (Menke 条件下) 中表现出了良好的催化活性^[14]。本文中, 以两性离子 $[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_4\text{Mim}]$ 为阳离子源、Keggin 型杂多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 为阴离子源, 合成了 Keggin 杂多阴离子基型 Brønsted 酸性离子盐, 并考察了其在甲苯的硝酸(67%)硝化反应中的催化作用。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯。1-甲基咪唑和 1, 4-丁磺内酯购自美国百灵威。

Bruker EQUINOX55 型红外光谱仪 (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。硝化产物的气相色谱 (GC) 测试条件: 气化温度 250 °C; 柱箱温度, 初始温度 100 °C, 升温速率 10 °C · min⁻¹, 终止温度 130 °C, 保持时间 2 min; 检测器温度 250 °C。

2.2 实验过程

2.2.1 N-丁磺酸根甲基咪唑两性离子的制备^[15]

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 (可用薄层分析, 紫外光下不显示荧光即说明乙醚洗涤液中不含 1-甲基咪唑), 真空干燥, 得白色固体即为 N-丁磺酸根甲基咪唑两性离子, 得率 92%。

收稿日期: 2010-11-15; 修回日期: 2011-02-05

基金项目: 西南科技大学博士基金项目 (批准号: 09zx7101)

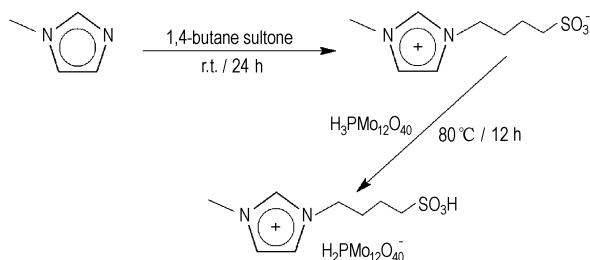
作者简介: 齐秀芳 (1976-), 女, 讲师, 主要从事新型含能材料的制备与合成研究。e-mail: qf412@sina.com

2.2.2 Keggin 型杂多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的制备^[14]

按 P/Mo 物质的量之比为 1 : 12 称取一定量的 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 和 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 分别溶于去离子水 ($5 mL \cdot g^{-1}$ 溶质) 中制成溶液, 于 $65^\circ C$ 恒温水浴中搅拌混合后, 在搅拌的条件下向混合液中缓慢加入一定量的浓盐酸 (36.5%, 1.4 eqv), 冷却至室温下过夜, 将酸化后的混合液过滤除去不溶物, 再加入乙醚, 充分摇匀后静置, 混合液分为三层, 上层是含有少量杂多酸的乙醚层, 中间层是水层, 下层为 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 与乙醚形成的黄色透明油状物层, 分离出底层油状物层, 旋转蒸发除去乙醚并真空干燥, 得到黄色 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 固体, 得率 87%。

2.2.3 杂多酸根阴离子基型 Brønsted 酸性离子盐的制备

将 *N*-丁磺酸根甲基咪唑两性离子与 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 按物质的量之比为 1 : 1 溶于少量去离子水 ($5 mL \cdot g^{-1}$ 溶质) 中, $80^\circ C$ 回流 12 h, 旋转蒸发除水并真空干燥, 得到绿色固体, 得率 99%。反应过程见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of Brønsted acidic ionic salt based on Keggin heteropolyoxotungstate anion

2.2.4 杂多酸根阴离子基型 Brønsted 酸性离子盐催化下甲苯的硝化反应

称取一定量的催化剂于 25 mL 茄形瓶中, 依次加入设定量的甲苯和硝酸, 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 mL 硝基苯 (内标), 正己烷萃取 ($5 mL \times 3$), 简单倾析法分离有机相, 有机相合并后依次用饱和 $NaHCO_3$ (适量)、水 ($5 mL \times 3$)、饱和 $NaCl$ ($5 mL \times 2$) 洗涤, GC 测试。无机相回收离子液体。

3 结果与讨论

3.1 杂多酸及其固体离子盐的表征

N-丁磺酸根甲基咪唑两性离子与 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 按物质的量之比 1 : 1 反应得到固体离子盐, 其化学式为: $[(CH_2)_4SO_3HMim]H_2PMo_{12}O_{40}$, 这种固体离子

盐在丙酮中部分溶解, 溶于水和甲醇, 微溶于甲苯。

红外光谱分析 (图 1 和图 2): 红外谱图中 $3400 \sim 3500 cm^{-1}$ 附近的吸收峰为 H_2O 分子的伸缩振动。图 2 中, $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的红外特征吸收峰波数分别为: $1064, 963, 869, 790$ 和 $594 cm^{-1}$; $1064 cm^{-1}$ 处的吸收峰是由中心的 PO_4 四面体对称伸缩振动引起的; $963 cm^{-1}$ 处的吸收峰归属为 MoO_6 八面体中 Mo 与端氧的伸缩振动; $869 cm^{-1}$ 处的吸收峰为 Mo-Ob-Mo 伸缩振动; $790 cm^{-1}$ 处的吸收峰为 Mo-Oc-Mo 的伸缩振动; $594 cm^{-1}$ 处的特征振动吸收峰是由 P—O 键的弯曲振动引起的。离子盐 $[(CH_2)_4SO_3HMim]H_2PMo_{12}O_{40}$ 阴离子部分的红外特征吸收峰与 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的相似。两性离子的红外谱图如图 1 所示, 特征吸收峰波数分别为: $3093 cm^{-1}$, 咪唑环上 C—H 伸缩振动; $1637 cm^{-1}$, 咪唑环上 C=N 伸缩振动; $1573, 1457, 1390 cm^{-1}$, 咪唑环上 C=C 伸缩振动; $2940, 2973 cm^{-1}$, 脂肪族 —CH₂— 的 C—H 伸缩振动; $1463 cm^{-1}$, C—N 键的特征吸收峰; $1041, 1193, 1157 cm^{-1}$, —SO₃H 中 S=O 的对称伸缩和不对称伸缩振动。由图 1 和图 2 可看出, 两性离子与杂多酸结合后, 阳离子的特征吸收要比杂多阴离子的特征吸收弱很多。

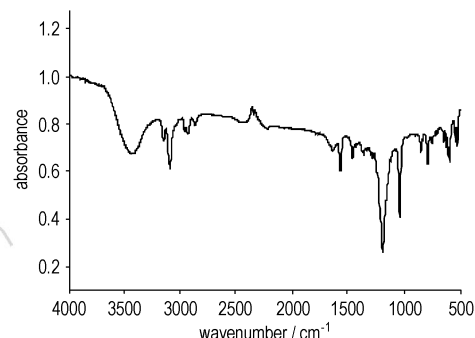


图 1 Mim(CH₂)₄SO₃ 的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of Mim(CH₂)₄SO₃

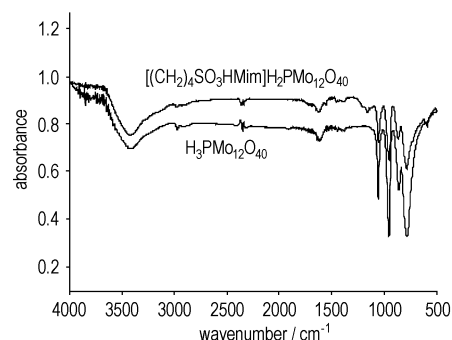


图 2 催化剂的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of the catalysts

3.2 杂多酸根阴离子基型 Brønsted 酸性离子盐催化下甲苯的硝酸(67%)硝化反应

分别考察了催化剂用量、硝酸(67%)用量、反应温度、催化剂的重复使用等几个因素对杂多酸根阴离子基型 Brønsted 酸性离子盐 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMim}]\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 催化下甲苯的硝酸(67%)硝化反应的影响。

3.2.1 催化剂的用量对硝化反应的影响

在催化剂的用量摩尔分数为甲苯的 1.0% ~ 10.0% 的范围内考察了催化剂的用量对该离子盐催化下甲苯的硝酸(67%)硝化反应的影响。实验结果列于表 1。由表 1 可看出,在催化剂用量摩尔分数为甲苯的 1.0% ~ 10.0% 的范围内,随催化剂用量的增加,一硝基甲苯的收率增加,邻/对硝基甲苯的比例减小,对位产物增加。当催化剂的用量摩尔分数为 10% 时,硝酸(67%)与甲苯的摩尔比为 3 : 1,50 °C 反应 10 h,一硝基甲苯的收率为 84.9%,邻/对硝基甲苯的比例为 1.21。在一定的用量范围内,催化剂的用量增加,一方面提供了更多的质子酸量,另一方面离子液体对反应物的相转移作用增强,从而提高了硝化反应速率,使一硝基甲苯的收率提高。另外一个可能性是催化剂在体系中起到了干燥和脱水的作用。对位选择性随催化剂离子盐的增多有所改善,可能是由于体系中离子的增多对芳环上电子自旋密度的影响增加,对位 C 原子上电子自旋密度略有增加所致。

表 1 催化剂的用量对硝化反应的影响¹⁾

Table 1 Effect of the catalyst amount on the nitration

entry	catalyst amount /mol%	yield /% ²⁾	product distribution/%			ortho /para
			ortho	meta	para	
1	1.0	50.4	55.2	4.8	40.0	1.38
2	2.5	72.6	53.4	4.3	42.3	1.26
3	5.0	77.1	53.2	4.1	42.7	1.25
4	7.5	82.6	52.8	4.1	43.1	1.23
5	10.0	84.9	52.5	4.0	43.5	1.21
6	0	41.7	57.1	4.5	38.4	1.49

Note: 1) Molar ratio of HNO_3 (67%) to toluene: 3 : 1, toluene: 5.0 mmol, 50 °C/10 h. 2) From quantitative GC.

3.2.2 硝酸(67%)的用量对硝化反应的影响

以催化剂 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMim}]\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的用量摩尔分数为甲苯的 1.0%, 50 °C 反应 10 h, 考察了硝酸(67%)的用量对该离子盐催化下甲苯的硝酸(67%)硝化反应的影响。实验结果列于表 2。

表 2 硝酸(67%)的用量对硝化反应的影响¹⁾

Table 2 Effect of the nitric acid (67%) amount on the nitration

entry	$n(\text{nitric acid})/n(\text{toluene})$	yield /% ²⁾	product distribution/%			ortho /para
			ortho	meta	para	
1	0.5 : 1	14.0	55.2	4.3	40.4	1.37
2	1 : 1	20.9	56.5	4.5	39.0	1.45
3	2 : 1	38.2	55.1	4.6	40.3	1.37
4	3 : 1	50.4	55.2	4.8	40.0	1.38
5	4 : 1	74.6	54.2	4.4	41.4	1.31

Note: 1) Molar ratio of catalyst to toluene was 1.0%, toluene: 10.0 mmol, 50 °C/10 h. 2) Calculated by quantitative GC.

从表 2 可看出,随硝酸用量增加,硝化产物收率增加,邻/对硝基甲苯的比例变化不明显。当硝酸(67%)与甲苯的摩尔比为 4 : 1 时,50 °C 反应 10 h,一硝基甲苯的收率为 74.6%。随硝酸用量的增加,硝酸的浓度受反应产生水的影响减小,转化为活性硝化剂的硝酸的量增加,因此硝化产物收率增加;但并不影响活性硝化剂对硝化底物邻、对位的选择性,所以,邻/对硝基甲苯的比例变化不明显。

3.2.3 反应温度对硝化反应的影响

以 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMim}]\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 为例,催化剂的用量摩尔分数为甲苯的 1.0%,硝酸与甲苯的摩尔比为 3 : 1,考察了反应温度对该催化剂催化下甲苯的硝酸(67%)硝化反应的影响。实验结果列于表 3。从表 3 可看出,随反应温度升高,一硝基甲苯的收率增加,邻/对硝基甲苯的比例略有减小。70 °C 反应 10 h,一硝基甲苯的收率为 73.3%,邻/对硝基甲苯的比例为 1.24。

表 3 反应温度对硝化反应的影响¹⁾

Table 3 Effect of the reaction temperature on the nitration

entry	temperature /°C	yield /% ²⁾	product distribution/%			ortho /para
			ortho	meta	para	
1	30	44.3	54.5	4.6	40.9	1.33
2	50	50.4	55.2	4.8	40.0	1.38
3	70	73.3	52.9	4.6	42.5	1.24

Note: 1) Molar ratio of nitric acid(67%) to toluene was 3 : 1, toluene: 5.0 mmol, nitric acid(67%): 15.0 mmol, molar ratio of catalyst to toluene was 1.0%, reaction time was 10 h. 2) Calculated by quantitative GC.

3.2.4 催化剂的重复使用

催化剂 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMim}]\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的重复使用实验结果列于表 4。

表 4 催化剂的重复使用对硝化反应的影响

Table 4 Effect of the catalyst reused on the nitration

run	yield /% ³⁾	product distribution/%			ortho /para
		ortho	meta	para	
1 ¹⁾	52.4	52.2	4.6	43.2	1.21
2 ²⁾	39.5	54.8	4.6	40.6	1.35
3 ²⁾	32.0	51.5	5.2	43.3	1.19

Note: 1) Molar ratio of nitric acid(67%) to toluene was 1 : 1, toluene: 5.0 mmol, nitric acid(67%): 5.0 mmol, molar ratio of catalyst to toluene was 5.0%, 75 °C/16 h.

2) Molar ratio of nitric acid(67%) to toluene was 1 : 1, toluene: 10.0 mmol, nitric acid(67%): 10.0 mmol, molar ratio of catalyst to toluene was 2.5%, 70 °C/16 h.

3) Calculated by quantitative GC.

由表 4 可知, 催化剂的用量摩尔分数为甲苯的 5.0%, 硝酸(67%)与甲苯的摩尔数分别为 5.0 mmol, 75 °C 反应 16 h, 一硝化产物得率为 52.4%。催化剂回收真空干燥后再次用于甲苯的硝酸(67%)硝化反应, 硝酸(67%)与甲苯的摩尔数分别为 10.0 mmol, 催化剂的摩尔分数变为 2.5%, 70 °C 反应 16 h, 一硝化产物得率为 39.5%, 与不加催化剂的反应体系(一硝化产物得率为 27%)相比, 具有催化活性。催化剂再次回收干燥后未进行纯化处理直接用于硝化反应, 反应条件与第二次相同。催化剂第三次使用的反应结果较第二次变化较大, 一硝基甲苯的得率下降了 7.5%, 这可能是由于硝化反应副产物滞留于催化剂中, 对催化剂起了包裹作用, 使催化剂不能与反应物充分接触, 从而降低了催化剂的催化活性。

4 结论

Keggin 杂多酸阴离子基型 Brønsted 酸性离子盐 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMim}]_2\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 对甲苯的硝酸(67%)硝化具有良好的催化作用。在催化剂用量摩尔分数为甲苯的 1.0~10.0% 的范围内, 随催化剂用量的增加, 一硝基甲苯的收率增加, 邻/对硝基甲苯的比例减小, 对位产物增加。当催化剂 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HMim}]_2\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的用量摩尔分数为甲苯的 10% 时, 硝酸(67%)与甲苯的摩尔比为 3 : 1, 50 °C 反应 10 h, 一硝基甲苯的收率为 84.9%, 邻/对硝基甲苯的比例为 1.21。

参考文献:

[1] Earl 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]. *Org Lett*, 2004, 6(5): 707-710.

- [2] Smith K, Liu S, EL-Hiti G A. Regioselective mononitration of simple aromatic compounds under mild conditions in ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 8611-8615.
- [3] Lancaster N L, Verónica L M. Aromatic nitrations in ionic liquids; The importance of cation choice[J]. *Chem Commun*, 2003: 2812-2813.
- [4] Qiao K, Yokoyama C. Nitration of aromatic compounds with nitric acid catalyzed by ionic liquids[J]. *Chem Lett*, 2004, 33(7): 808-809.
- [5] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 246: 65-69.
- [6] Fang Dong, Shi Qun-Rong, Cheng Jian, et al. Regioselective mononitration of aromatic compounds using Brønsted acidic ionic liquids as recoverable catalysts[J]. *Appl Catal A: General*, 2008, 345: 158-163.
- [7] 齐秀芳, 程广斌, 吕春绪. 酸性离子液体存在下甲苯的硝化反应[J]. *含能材料*, 2008, 16(4): 398-400.
QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, LÜ Chun-xu. Nitration of toluene with nitric acid in the presence of acidic ionic liquids(II)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 398-400.
- [8] 方东, 施群荣, 巩凯, 等. 离子液体催化甲苯绿色硝化反应研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 122-124.
FANG Dong, SHI Qun-rong, GONG Kai, et al. Green nitration of toluene in ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 122-124.
- [9] 王思波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [10] Nisikin M, Nakamura R, Niiyama H. An unusual suppression of trimethylamine formation in the high temperature alkylation of ammonia with methanol over $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [J]. *Chem Lett*, 1993: 209-212.
- [11] Nishimura T, Okuhara T, Misono M. High catalytic activities of pseudoliquid phase of dodecatungstophosphoric acid for reaction of polar molecules[J]. *Chem Lett*, 1991: 1695-1698.
- [12] Sato H, Nagai K, Yoshioka H, et al. Vapor-phase nitration of benzene over silicic acid catalysts(3): Nitration with nitric acid; mixed metal oxide treated with sulfuric acid and heteropolyacid partially neutralized[J]. *Appl Catal A: General*, 1998, 175: 209-213.
- [13] 陈霄榕, 李永丹, 康慧敏, 等. SiO_2 与 Keggin 杂多酸相互作用的研究[J]. *分子催化*, 2002, 16(1): 60-64.
CHEN Xiao-rong, LI Yong-dan, KANG Hui-min, et al. Investigation of Inter action between SiO_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis(China)*, 2002, 16(1): 60-64.
- [14] 程广斌, 吕春绪, 彭新华. 钼磷酸催化下甲苯的选择性硝化[J]. *含能材料*, 2004, 12(2): 110-112.
CHENG Guang-bin, LÜ Chun-xu, PENG Xin-hua, et al. Selective nitration of toluene with nitric acid in the presence of phosphomolybdic acid catalysts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 110-112.
- [15] Ntai I, Tran K L T, Weaver K J. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5962-5963.

Toluene Nitration Catalyzed by Keggin Heteropolyacid Anionic Brønsted Acid Salt

Qi Xiu-fang¹, CHENG Guang-bin², Lü Chun-xu²

(1. Laboratory of Material Characteristics under Extremed Conditions, Southwest University of Science & Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A novel Keggin heteropolyacid anionic Brønsted acid salt $[(CH_2)_4SO_3HMim]H_2PMo_{12}O_{40}$ was synthesized and used as catalyst in toluene nitration in HNO_3 (67%) with good catalytic activity. With the molar ratio of toluene to nitric acid 1 : 3, catalyst to toluene 1 : 10, and reaction for 10 h at 50 °C, the yield of mononitro products is about 84.9%, and the ratio of ortho- to para-isomers about 1.21.

Key words: applied chemistry; Keggin heteropolyacid anion based Brønsted acidic salt; nitration; toluene; nitric acid(67%)

CLC number: Tj55; O643.32

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.004



会议信息

1. 中国化学会第 28 届年会 <http://www.ccs.ac.cn/>

时间: 2012 年 4 月 13 ~ 16 日

地点: 成都

主办单位: 中国化学会

承办单位: 四川大学

联系人: 邓春梅 刘 钧

联系电话: 010 - 62625584

传真: 010 - 62568157

E-mail: cmdeng@iccas.ac.cn maria@iccas.ac.cn

2. 第七届国际绿色能源会议暨第一届 DNL 洁净能源会议

<http://igec2012.dicp.csp.escience.cn>

时间: 2012 年 5 月 28 ~ 30 日

地点: 大连

主办单位: 国际绿色能源协会、洁净能源国家实验室(筹)

承办单位: 中国科学院大连化学物理研究所

联系人: 刘慧颖(老师)

联系电话: 0411 - 84379577

传真: 0411 - 84665057

E-mail: liuhy@dicp.ac.cn