

己内酰胺对甲基苯磺酸离子液体中 甲苯的选择性硝化反应

程广斌^{a,*} 钱德胜^{a,b} 齐秀芳^a 吕春绪^a

(^a 南京理工大学化工学院 南京 210094; ^b 巢湖学院 巢湖)

摘 要 制备了一种低毒性的新型 Brønsted 酸性离子液体己内酰胺对甲基苯磺酸([CP]PTSA)作为催化剂和溶剂,用于催化甲苯与等摩尔的体积分数为 67% HNO₃ 的硝化反应,用核磁共振、红外光谱对[CP]PTSA 的结构进行了表征。考察了不同的反应温度、反应时间及催化剂用量等因素对甲苯硝化反应的产率和对位选择性的影响。得出最佳反应条件为:温度 55 ℃,时间 24 h,离子液体用量占甲苯摩尔分数的 20%,产物硝基甲苯中邻与对位异构体质量比为 1.2,较硝-硫酸硝化的相应比值(1.6)显著降低,硝基甲苯的产率达 37.1%。离子液体重复使用 4 次仍表现出较好的催化活性及对位选择性。用质谱分析对回收的离子液体的结构进行了表征。结果表明,该离子液体的结构稳定。

关键词 甲苯,离子液体,硝化反应

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)11-1255-04

传统的硝基甲苯的合成采用高浓度的硝-硫酸硝化技术,产物中邻、间、对硝基甲苯的比例基本固定,对设备腐蚀性强,环境污染严重,治理费用高^[1~4]。离子液体具有优异的化学和热力学稳定性和良好的溶解性,室温下几乎无蒸汽压、无污染,被称之为“绿色溶剂”^[5~7]。Smith 等^[8,9]将离子液体[IL]作为可回收的催化剂用于芳烃的硝化反应,取得了良好的效果,但他们均采用价格昂贵、毒性较高的烷基取代咪唑类离子液体^[10],如[emim]X, [bmim]X(X:FB₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻)等。己内酰胺是一种胺的衍生物,可通过酸碱中和反应而季胺化成为阳离子,从而合成离子液体^[11],将这种新型离子液体作为催化剂和溶剂用于硝化反应的研究尚未见报道。本文由己内酰胺和对甲基苯磺酸制备了一种新型 Brønsted 酸性离子液体[CP]PTSA,将之替代浓硫酸催化甲苯的硝化反应,提高了产物的对位选择性。产物硝基甲苯中邻与对位异构体质量比为 1.2,较硝-硫酸硝化的 1.6 显著降低,该离子液体合成工艺简单、操作方便、价格便宜、毒性低。因此,与较为昂贵且高毒性的传统咪唑类离子液体相比具有更佳的经济性和环境友好性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC1102 型气相色谱仪(上海分析仪器总厂),OV-101 弹性石英毛细管柱, FID 检测器,测试温度为 INJ 230 ℃, COL 120 ℃, DET 210 ℃; DRX-300 MHz 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Bruker Tensor 27 型傅立叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司), KBr 压片; TSQ Quantun Ultra AM 型质谱仪(美国 Finnigan 公司)。

硝基苯、正己烷、己内酰胺、对甲基苯磺酸(PTSA)均为分析纯试剂,其它均为化学纯试剂。

1.2 离子液体的制备

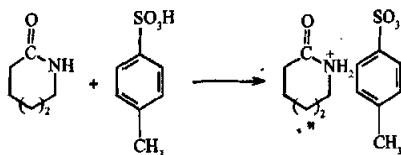
在圆底烧瓶中加入 11.32 g(0.1 mol)己内酰胺和 15 mL 水充分溶解,于冰水浴中磁力搅拌下滴加 20 mL 浓度为 5 mol/L 的对甲基苯磺酸水溶液,室温下反应 12 h。旋转蒸发,用苯洗涤,70 ℃真空干燥,

2006-11-18 收稿,2007-02-05 修回

国防科工委“十五”预研项目(40406020103)

通讯联系人:程广斌,男,博士,副教授; E-mail: gcheng@mail.njust.edu.cn; 研究方向:精细化工产品的绿色合成化学和工艺学

得 28.5 g 己内酰胺对甲苯磺酸盐离子液体([CP]PTSA)^[11]。



Scheme 1 Preparation of caprolactam-based IL

1.3 甲苯的硝化反应

在装有回流冷凝管的 25 mL 单口烧瓶中,冰水浴条件下加入 0.57 g (2 mmol) 上述离子液体、0.68 mL 体积分数为 67% 的硝酸(10 mmol),磁力搅拌均匀后,搅拌下滴加 1.06 mL 甲苯(10 mmol),移至油浴升温至 55 ℃,磁力搅拌下反应 24 h,冷却至室温,加入 10 mL 正己烷,此时溶液呈二相体系,倾析法倒出有机相,离子液体用 5 mL 正己烷萃取 2 次,合并有机相,用质量分数为 5% NaHCO₃ 水溶液和水洗涤至近中性(pH 值为 7~8),以硝基苯作内标物,气相色谱分析。离子液体在 70 ℃ 下减压蒸馏 2 h,去除水及废 HNO₃ 后直接用于下一次反应。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的表征

产物的核磁共振谱和红外光谱测定结果如下:¹H NMR(CDCl₃), δ :1.73~1.83(m,6H),2.38(s,3H),2.68(t, J =4.3 Hz,2H),3.46(s,2H),7.22(d, J =7.5 Hz,2H),7.76(d, J =7.7 Hz,2H),9.92(s,1H),10.91(s,1H)。¹H NMR(D₂O), δ :1.61~1.77(m,6H),2.41(s,3H),2.49(t, J =3.6 Hz,2H),3.26(t, J =4.6 Hz,2H),7.38(d, J =7.9 Hz,2H),7.71(d, J =7.9 Hz,2H)。

FTIR(KBr 压片), σ/cm^{-1} :2 946(w),1 703(m),1 496(m),1 180(s),1 010(w),821(m),682(s),565(s),484(w)。

回收的离子液体质谱测定结果如下:阳离子的分子离子峰 m/z :114.091 0,己内酰胺阳离子(C₆H₁₂NO⁺)的计算值 m/z :114.1。未见己内酰胺开环产物的分子离子峰。说明在此反应条件下该离子液体的结构是稳定的。

2.2 反应温度对甲苯硝化反应的影响

温度对甲苯硝化反应结果的影响列于表 1。表中可见,硝化产物的产率随温度的升高而增加,但当温度高于 60 ℃ 后 HNO₃ 易分解,产生较多 NO₂ 气体,且副产物增多,因此反应温度宜选定在 55 ℃。

表 1 反应温度对甲苯硝化反应的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on the nitration of toluene

$t/^\circ\text{C}$	ω (Nitrotoluene isomer)/%			m (ortho)/ m (para)	Yield/%
	ortho	meta	para		
25	73.8	0	26.2	2.8	1.9
40	68.9	0	31.1	2.2	7.1
55	58.8	5.9	35.3	1.7	18.8

$n(\text{Toluene}) = n(\text{HNO}_3) = 10 \text{ mmol}$, [CP]PTSA = 2 mmol, for 6 h.

2.3 离子液体的用量对甲苯硝化反应的影响

由表 2 数据可见,硝化产物的产率随着离子液体用量的增加而增加,同时邻/对硝基甲苯异构体比值变小,当催化剂用量占底物量的 20% 时,产率及邻/对硝基甲苯异构体比值最佳,表现出良好的催化活性及对位选择性,产物硝基甲苯中邻、对位异构体质量比为 1.2。用浓度为 98% 的浓硫酸代替离子液体,在相同条件下,硝基甲苯的邻、对位异构体质量比为 1.6,对位选择性有较大幅度的下降。

当催化剂用量占底物量的摩尔分数增加到 25% 以上时,硝化产率及对位选择性开始下降。这可能是过多的离子液体稀释了溶解于其中的 HNO₃,从而引起反应速率的降低。

表 2 离子液体的用量对甲苯硝化反应的影响

Table 2 Effect of the catalyst loading on the nitration of toluene

$n(\text{Toluene}):n(\text{IL})/$ (mmol)	$\omega(\text{Nitrotoluene isomer})/\%$			$m(\text{ortho})/m(\text{para})$	Yield/%
	ortho	meta	para		
10:1.0	58.5	5.0	36.5	1.6	21.5
10:1.5	53.2	6.2	40.6	1.3	22.7
10:2.0	50.5	7.4	42.0	1.2	37.1
10:2.5	52.3	5.7	42.0	1.2	30.3
10:3.0	54.3	6.4	39.3	1.4	27.1
10:0.0 ^a	59.5	4.8	35.7	1.6	36.5

$n(\text{Toluene}) = n(\text{HNO}_3) = 10 \text{ mmol}$, at 55°C , for 24 h; a. $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.0 \text{ mmol}$.

2.4 反应时间对甲苯硝化反应的影响

由表 3 数据可见,随着反应时间的增加,硝化产物的产率相应增加,但 18 h 后趋缓;邻/对硝基甲苯异构体的质量比随反应时间的增加而降低,说明反应初期邻硝基甲苯生成较快,随着反应时间增加,有利于对位产物的生成。18 h 后产物异构体的比例变化不大,趋于稳定。反应时间为 24 h 时,邻/对硝基甲苯异构体质量比最低为 1.2,硝化反应的对位选择性最高。

表 3 反应时间对甲苯硝化反应的影响

Table 3 Effect of reaction time on the nitration of toluene

Time/h	$\omega(\text{Nitrotoluene isomer})/\%$			$m(\text{ortho})/m(\text{para})$	Yield/%
	ortho	meta	para		
6	58.8	5.9	35.3	1.7	18.8
12	54.8	4.6	40.6	1.4	31.5
18	52.6	5.5	41.9	1.3	35.5
24	50.5	7.4	42.0	1.2	37.1
30	53.5	5.8	40.7	1.3	39.2

$n(\text{Toluene}) = n(\text{HNO}_3) = 10 \text{ mmol}$, $[\text{CP}]\text{PTSA} = 2 \text{ mmol}$, at 55°C .

2.5 离子液体的重复使用对甲苯硝化反应的影响

离子液体在重复使用前经 70°C 减压蒸馏除去水分和大部分 HNO_3 , 因 HNO_3 本身是硝化剂,所以含少量 HNO_3 的回收离子液便可再次使用。重复使用 4 次后催化活性变化不大,催化活性的略微降低可能是由于每次反应后离子液体的量有所损耗。

表 4 离子液体的重复使用对甲苯硝化反应的影响

Table 4 Effect of recovered catalyst on the nitration of toluene

Run	$\omega(\text{Nitrotoluene isomer})/\%$			$m(\text{ortho})/m(\text{para})$	Yield/%
	ortho	meta	para		
1	50.5	7.4	42.0	1.2	37.1
2	50.9	6.8	42.2	1.2	37.3
3	51.5	7.0	41.5	1.2	36.8
4	52.1	5.5	42.4	1.2	36.2

$n(\text{Toluene}) = n(\text{HNO}_3) = 10 \text{ mmol}$, $[\text{CP}]\text{PTSA} = 2 \text{ mmol}$, at 55°C , for 24 h.

参 考 文 献

- CHENG Guang-Bin(程广斌), LÜ Chun-Xu(吕春绪), PENG Xin-Hua(彭新华). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2002, 19(2): 181
- CHENG Guang-Bin(程广斌), LÜ Chun-Xu(吕春绪), PENG Xin-Hua(彭新华). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2002, 19(3): 271
- YUAN Yu-Bin(袁余斌), NIE Jin(聂进), WANG Shuo-Jin(王烁今), ZHANG Zheng-Bo(张正波). *Chinese J Org Chem*(有机化学)[J], 2005, 25(4): 394
- Rajagopal R, Srinivasan K V. *Ultrasound Sonochem*[J], 2003, 10: 41

- 5 Gui J Z, Ban H Y, Cong X H, Zhang X T, Hu Z D, Sun Z L. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2005, **225**:27
- 6 Joseph T, Sahoo S, Halligudi S B. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2005, **234**:107
- 7 Llewellyn L N, Mestre V L. *Chem Commun*[J], 2003, **22**:2 812
- 8 Smith K, Liu S F, El-Hiti G A. *Ind Eng Chem Res*[J], 2005, **44**:8 611
- 9 Laali K K, Gettewert V J. *J Org Chem*[J], 2001, **66**:35
- 10 Swatoski R, Holbrey J, Memon S, Caldwell G, Caldwell K, Rogers R. *Chem Commun*[J], 2004, **6**:668
- 11 Du Z Y, Li Z P, Guo S, Zhang J, Zhu L Y, Den Y Q. *J Phys Chem B*[J], 2005, **109**:19 542

Regioselective Nitration of Toluene in Caprolactam-*p*-toluenesulfonate Ionic Liquid

CHENG Guang-Bin^{a,*}, QIAN De-Sheng^{a,b}, QI Xiu-Fang^a, LÜ Chun-Xu^a

(^a*School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094;*

^b*Chaohu College, Chaohu*)

Abstract A novel low toxicity caprolactam-cation-based Bronsted acid ionic liquid (IL) was prepared and used as the solvent and catalyst in the nitration of toluene with 1 equiv of 67% nitric acid. The structure of the ionic liquid was characterized by ¹H NMR and FTIR. The effect of reaction temperature, reaction time and the amount of catalyst on product yield and para-selectivity for the nitration of toluene was investigated. Nitrotoluene with a yield of 37.1% and an ortho-para isomer ratio of 1.2 was obtained under the optimal conditions. The ionic liquid was recycled 4 times with a slightly decreased yield and the same para-selectivity. The structure of the reused ionic liquid was characterized by MS, and it was found that the IL was stable under the reaction conditions

Keywords toluene, ionic liquid, nitration