

酸性离子液体催化合成对硝基苯甲酸乙酯的研究

朱海峰¹, 黄飞隆¹, 蔡晨光², 叶 芸², 袁凯波², 陆海晶², 梁洪泽^{1*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 科学技术学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 在酸性离子液体 $[(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Hmin}]\text{HSO}_4$ 催化剂存在下, 以对硝基苯甲酸和乙醇为原料合成对硝基苯甲酸乙酯. 对影响产率的诸多因素进行了考察, 其最佳反应条件为: 酸醇摩尔比 1:15, 酸与离子液体摩尔比 1:1.5, 反应温度 85 °C, 反应时间 2 h, 产品收率可达 85.10%. 离子液体重复使用 5 次后, 其催化活性基本不变.

关键词: 绿色化学; 离子液体; 酯化反应; 对硝基苯甲酸乙酯

中图分类号: TQ246.16

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2013) 03-0091-04

对硝基苯甲酸乙酯是一种无色或浅黄色针状晶体, 熔点为 57 °C, 沸点 186.3 °C, 不溶于水, 易溶于乙醇和乙酸乙酯等. 作为一种重要的化工医药合成中间体^[1], 用于合成苯佐卡因、盐酸普鲁卡因等局部麻醉药剂, 也是一种用于防止皮革制品、软塞产品和某些颜料霉变的杀菌剂.

目前对硝基苯甲酸乙酯大多采用浓硫酸作为催化剂, 由对硝基苯甲酸和乙醇酯化制得. 但此方法产率较低, 产品后续处理复杂, 尤其是设备长期处于酸性溶液中腐蚀严重, 产生的废酸废液难以处理, 污染环境, 因此有必要探索新的合成方法. 林劲柱采用固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 催化合成对硝基苯甲酸乙酯^[2], 但由于固体超强酸制备复杂, 难以实现工业大规模生产. 李光禄等人用钨钼杂多酸作催化剂^[3], 但工艺复杂, 也不利于工业生产.

近年来, 离子液体作为新型绿色反应介质和催化剂, 已在 Diels-Alder 反应^[4]、Heck 反应^[5]、氧化还原反应^[6]和酯化反应^[7-8]等领域获得广泛应用. 离子液体拥有良好的稳定性、溶解性、高催化效率和容易实现循环使用等优点. 我们曾以吡咯烷酮酸性离子液体为反应体系催化合成硼酸酯^[9]. 方东等人^[10]采用磺酸型离子液体催化合成乙酸苄酯, 取得了较好的催化效果. 由于磺酸型离子液体具

有较强的酸性, 相比较于其它离子液体, 催化效果好, 因此, 我们尝试使用磺酸型离子液体 $[(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Hmin}]\text{HSO}_4$ 作为催化剂, 用于催化对硝基苯甲酸和乙醇的酯化反应.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对硝基苯甲酸、N-甲基咪唑、浓硫酸、1,3-丙烷磺酸内酯、碳酸钠和乙酸乙酯, 均购自国药集团化学试剂有限公司, AR 级; 对硝基苯甲酸乙酯标准品, 99%, 购自阿拉丁试剂公司; 无水乙醇购自无锡佳妮化工有限公司, AR 级; N-甲基-2-吡咯烷酮购自天津市大茂化学试剂厂, 色谱级.

PPS-CTRL1 平行反应仪, 东京理化器械株式会社; GC1690 气相色谱仪, 杭州捷岛科学仪器有限公司; AB104-N 型分析天平, Mettler Toledo 公司; 85-2 型恒温磁力搅拌器, 郑州长城科工贸有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 离子液体合成^[11]

在一定规格的两口圆底烧瓶中, 依次加入定量甲苯、1,3-丙烷磺酸内酯, 将 N-甲基咪唑加入滴液漏斗中, 在冰水浴中以 10 滴·min⁻¹ 的速度滴加,

收稿日期: 2012-12-05.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y4100113); 宁波市自然科学基金 (2010A610027); 宁波大学王宽诚基金.

第一作者: 朱海峰 (1985-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 合成化学. E-mail: zhuhaifeng@nbu.edu.cn

*通信作者: 梁洪泽 (1964-), 男, 安徽马鞍山人, 博士/教授, 主要研究方向: 合成化学. E-mail: lianghongze@nbu.edu.cn

在磁力搅拌下完全反应, 得到白色内盐, 经过滤、烘干后, 在 85 °C 下搅拌滴加浓硫酸, 制得淡黄色离子液体 $[(CH_2)_3SO_3Hmin]HSO_4$.

1.2.2 对硝基苯甲酸乙酯的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中, 依次加入一定量的对硝基苯甲酸、无水乙醇和离子液体, 磁力搅拌下加热反应一定时间. 反应完毕后, 减压蒸馏回收部分乙醇, 用乙酸乙酯(10 mL × 5)萃取产品, 并用 5% Na_2CO_3 溶液调节 pH 至 7.5~8.0; 蒸馏水洗涂有机层至无杂质, 回收乙酸乙酯, 得白色固体, 干燥至恒重. 产品的红外光谱测定结果与对硝基苯甲酸乙酯的标准 IR 谱图一致. 将制得的对硝基苯甲酸乙酯用乙酸乙酯配成一定浓度的溶液, 以 N-甲基-2-吡咯烷酮为内标物, 采用 GC 分析, 确定对硝基苯甲酸乙酯的气相产率.

1.2.3 离子液体的重复使用

反应结束后, 减压蒸馏回收部分乙醇, 用乙酸乙酯萃取, 体系分为两层, 上层由未反应的底物和产物组成, 下层是离子液体. 经分液得到的离子液体在 80 °C 下减压蒸除水, 即得透明的离子液体, 该回收离子液体用于重复使用性能研究.

2 结果与讨论

2.1 催化反应条件的选择

在合成对硝基苯甲酸乙酯最佳条件的选择中, 笔者从酸醇摩尔比、催化剂用量、反应温度、反应时间四个方面进行探究, 从而确定最佳反应条件.

2.1.1 酸醇摩尔比对收率的影响

取 0.835 6 g (5 mmol) 对硝基苯甲酸, 1.208 0 g (4.0 mmol) 离子液体, 在反应温度 85 °C 的条件下, 以不同酸醇摩尔比反应 2 h, 考察了不同酸醇摩尔比对收率的影响, 结果见表 1.

表 1 酸醇摩尔比对收率的影响

编号	$n_1:n_2$	温度/°C	时间/h	产率/%
1	1:5	85	2	47.8
2	1:10	85	2	57.7
3	1:15	85	2	75.2
4	1:20	85	2	73.6
5	1:25	85	2	62.7

注: n_1 为 Nitrobenzoic Acid, n_2 为 Ethanol, 下同.

由表 1 可知, 提高乙醇的含量, 使平衡右移,

有利于提高产物收率, 在酸醇比为 1:15 时, 酯的收率达到最大值. 继续增加醇的含量, 产率有所下降, 是由于对硝基苯甲酸的浓度降低所致.

2.1.2 离子液体用量对收率的影响

取 0.835 6 g (5 mmol) 对硝基苯甲酸, 酸醇摩尔比为 1:20, 反应温度 85 °C, 反应时间为 2 h, 采用不同离子液体比例用量, 考察了离子液体用量对收率的影响, 结果见表 2.

表 2 催化剂用量对收率的影响

编号	$n_1:n_3$	温度/°C	时间/h	产率/%
1	1:0.1	85	2	51.7
2	1:0.2	85	2	49.4
3	1:0.5	85	2	69.3
4	1:0.8	85	2	73.6
5	1:1.5	85	2	80.7
6	1:2.0	85	2	75.6

注: n_3 为 IL.

由表 2 可知, 增加催化剂离子液体用量, 产率增加. 在反应体系中, 离子液体不仅作为催化剂, 同时还起吸水剂的作用, 使得反应生成的水质子化后, 难以再返回酯层, 有利于反应能够朝正向酯化方向进行, 减少逆反应. 所以可以适量提高离子液体用量. 但当离子液体与对硝基苯甲酸摩尔比达到 1.5:1 后, 再增加离子液体用量产率反而下滑, 这可能是因为更多的反应物醇溶于离子液体中, 使酯化产率有所下降^[12].

2.1.3 反应温度对收率的影响

取 0.835 6 g (5 mmol) 对硝基苯甲酸, 酸醇摩尔比为 1:20, 反应时间为 2 h, 离子液体与酸比为 0.8:1, 在不同温度下, 考察反应温度对收率的影响, 结果见表 3.

表 3 反应温度对收率的影响

编号	$n_1:n_2$	温度/°C	时间/h	产率/%
1	1:20	75	2	65.1
2	1:20	80	2	70.8
3	1:20	85	2	73.6
4	1:20	90	2	69.9
5	1:20	95	2	67.1

由表 3 可知, 随着温度的升高, 产率不断上升, 当温度达到 85 °C 时, 产率最高. 但随着温度的继续升高, 产率有所下降, 其原因可能是因为较高

反应温度下, 主要聚集于离子液体层的水活性增加, 重新进入酯层, 酯得水解反应加快、收率降低。

2.1.4 反应时间对收率的影响

取 0.835 6 g (5 mmol) 对硝基苯甲酸, 酸醇摩尔比为 1:15, 反应温度 85 °C, 酸与离子液体摩尔比 1:1.5, 以不同反应时间为变量, 考察了反应时间对收率的影响, 结果见表 4。

表 4 反应时间对收率的影响

编号	$n_1:n_2$	温度/°C	时间/h	产率/%
1	1:15	85	1	54.7
2	1:15	85	2	80.5
3	1:15	85	3	75.9
4	1:15	85	4	72.2
5	1:15	85	5	55.9

由表 4 可知, 在功能化的酸性离子液体催化作用下, 酯化反应可以较快地达到平衡。但当反应时间达到 2 h 后, 继续延长反应时间, 产物酯部分水解, 造成产率降低。

2.2 离子液体体系重复使用性能

为了考查离子液体的重复使用性, 确定如下反应条件: 酸醇摩尔比为 1:15、离子液体与对硝基苯甲酸摩尔比 1.5:1、反应温度 85 °C、反应时间 2 h。滤除未反应的对硝基苯甲酸晶体, 使用过后的离子液体在 80 °C 真空干燥除水用于下一次催化反应, 实验结果见表 5。

表 5 离子液体[(CH₂)₃SO₃Hmin]HSO₄ 体系重复使用性能

使用次数	温度/°C	时间/h	产率/%
1	85	2	85.1
2	85	2	78.4
3	85	2	80.3
4	85	2	79.7
5	85	2	79.1

从表 5 中可以看到, 离子液体在重复使用 5 次后, 仍能保持较高的反应活性, 收率基本保持在 80% 左右, 说明离子液体的重复使用效果较好。

3 结论

采用酸性离子液体催化酯化反应, 相比较于

目前工业上使用的浓硫酸催化^[13], 具有催化效率高, 反应快捷, 后期处理简单, 环境污染少, 离子液体可重复使用, 是一种绿色合成方法。离子液体催化合成对硝基苯甲酸乙酯最佳条件为: 酸醇摩尔比为 1:15、酸与离子液体摩尔比 1:1.5、反应温度 85 °C, 反应时间 2 h, 具有进一步探索规模化应用的意义。

参考文献:

- [1] 王浩, 李淑敏, 陈连清, 等. 对硝基苯甲酸乙酯合成研究[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(5):1-3.
- [2] 林劲柱. TiO₂/SO₄²⁻-Al₂O₃ 催化合成对硝基苯甲酸乙酯的研究[J]. 山东化学, 2001, 30(1):11-12, 40.
- [3] 李光禄, 吴庆银. 钨锆酸催化剂合成对硝基苯甲酸乙酯[J]. 沈阳黄金学院学报, 1996, 15(4):392-394.
- [4] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Quaternary ammonium Zinc-or tin-containing ionic liquids: water insensitive, recyclable catalysts for Diels-Alder reactions [J]. Green Chem. 2002, 4(1):24-26.
- [5] Howarth J, Dallas A. Moisture stable ambient temperature ionic liquids: Solvents for the new millennium the Heck reaction[J]. Molecules, 2000, 5(6):851-855.
- [6] 张所波, 丁孟贤, 高连勋. 离子液体在有机反应中的应用[J]. 有机化学, 2002, 22(3):159-163.
- [7] 许丹倩, 罗书平, 刘宝友, 等. 室温离子液体中催化合成肉桂酸苯酯[J]. 有机化学, 2004, 24(1):99-102.
- [8] Zhu H P, Yang F, Tang J, et al. Bronsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: A green catalyst and recyclable medium for esterification[J]. Green Chem, 2003, 5(1):38-39.
- [9] 庄丽珍, 张婷婷, 梁洪泽, 等. 吡咯烷酮酸性离子液体中硼酸酯的催化合成[J]. 应用化学, 2011, 28(1):118-120.
- [10] 方东, 刘祖亮, 周新利. 功能化离子液体室温催化合成乙酸苯酯[J]. 应用化学, 2007, 24(1):85-89.
- [11] 李汝雄, 王建基. 绿色溶剂——离子液体的制备与应用[J]. 化工进展, 2002, 21(1):43-48.
- [12] Zhang H, Xu F, Zhou X, et al. A Bronsted acidic ionic liquid as an efficient and reusable catalyst system for esterification[J]. Green Chem, 2007, 9(11):1208-1211.
- [13] Furniss B S, Hannaford A J, Smith P W G, et al. Vogel's textbook of practical organic chemistry[M]. 5th Ed. London: Peason Education Ltd, 1989.

Investigation on the Esterification of 4-nitrobenzoic Acid Catalyzed by Acidic Ionic Liquid

ZHU Hai-feng¹, HUANG Fei-long¹, CAI Chen-guang², YE Yun², YUAN Kai-bo²,
LU Hai-jing², LIANG Hong-ze^{1*}

(1.Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.College of Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: With acidic ionic liquid $[(CH_2)_3SO_3Hmin]HSO_4$ as a catalyst, the mechanism of ethanol-related 4-Nitrobenzoic acid to form ethyl 4-nitrobenzoate is studied. Factors affecting the yields are investigated. Under optimized reaction conditions with molar ratio of: acid:ethanol:ionic liquid being 1:15:1.5, temperature being 85 °C and reaction time being 2 h, the yield is found to be able to reach 85.10%. Also found is that the ionic liquid remains catalytically active after 5 cycles of reuse.

Key words: Green Chemistry; ionic liquids; esterification; ethyl 4-nitrobenzoate

(责任编辑 章践立)



我校再获国家海洋公益性行业科研专项项目

2013 年初, 由我校海洋学院严小军研究员领衔申报的 2013 年海洋公益性行业科研项目“鱼糜、鱼粉清洁高值化生产关键技术研发与产业化示范”获得国家海洋局和财政部批准立项, 资助专项经费 1296 万元。该项目由我校与中国海洋大学、浙江海洋学院、中国人民解放军第二军医大学等 7 家单位共同承担。这是继我校 2011 年首次获批国家海洋公益性行业专项后, 再次承担的同类项目, 标志着我校在海洋领域的科技创新工作迈上新台阶。