

# 硅胶负载 $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ 催化合成 5-硝基水杨醛

吴锦明 汤艳峰 沈爱宝\*  
(南通大学化学化工学院 南通 226019)

**摘 要** 采用硅胶负载 Keggin 型  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  催化水杨醛与硝酸反应合成 5-硝基水杨醛,考察了催化剂负载量、反应时间、反应温度、催化剂用量、硝酸用量和溶剂对反应的影响及催化剂的重复使用性能。实验结果表明, $m(\text{水杨醛}):m(\text{质量分数 } 65\% \text{ 硝酸}):m(\text{负载量 } 20\% \text{ } \text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2) = 2.44:3.00:3.00$ ,用石油醚作为溶剂,45 °C 反应 2.5 h,水杨醛的转化率为 98%,5-硝基水杨醛的选择性为 96.8%。催化剂回收容易,重复使用 5 次后,活性基本不变。

**关键词** 硝基水杨醛,硅胶负载  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ ,硝化反应,水杨醛

中图分类号:O625.6; O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)05-0545-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00263

5-硝基水杨醛(5-nitrosalicylaldehyde,5-NS)是一种广泛应用于农药、医药、染料和香料生产的精细化工中间体,也是制备光致变色化合物和 Schiff 碱金属配合物的关键中间体,光致变色材料广泛应用于光信息存储、防护与装饰、防伪和鉴别及光控磁性变色等功能材料,近年来国际著名杂志连续报道了由 5-硝基水杨醛合成的光致变色化合物作为光开关在生物医学领域的应用研究<sup>[1-3]</sup>;5-硝基水杨醛 Schiff 碱及其金属配合物在抗菌剂、降糖剂、催化剂等方面的研究也一直受到人们的重视<sup>[4-9]</sup>。目前 5-硝基水杨醛的合成方法主要采用水杨醛为原料的乙酸-发烟硝酸硝化法和混酸硝化法<sup>[10-11]</sup>,这 2 种方法不仅产率低、区域选择性差,而且会产生大量废酸液,从而导致严重的环境污染。因而亟待寻找高效、绿色的水杨醛硝化方法。Bose 等<sup>[12]</sup>以乙酸-硝酸钙为硝化剂的微波促进法,产率为 82%,但该方法不适合工业化生产;Selvam 等<sup>[13]</sup>用二硝酸氧化锆硝化水杨醛,产率可达 91%,但文中未提及锆的循环使用。硝化反应属于酸催化反应,用腐蚀性小、酸性更强的杂多酸  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  催化苯酚硝化,已取得了显著的成效<sup>[14]</sup>。但笔者发现  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  不溶于极性小的反应溶剂,以半固态的形态悬浮于反应液或粘附于反应瓶壁,导致界面接触差,影响催化活性,且不易回收。硅胶具有吸附性能好、比表面积大、分散性能佳的优点,被认为是负载型杂多酸催化剂优选的载体<sup>[15]</sup>,笔者将  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  负载于硅胶,制成硅胶负载型  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  催化剂,用于酚类化合物的硝化反应,不但克服了直接使用  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  带来的分散性差、不易回收的缺点,而且转化率和选择性均显著提高。因催化剂、溶剂均能回收重复使用,所以本方法基本不产生三废,符合清洁生产的要求。本文详细报道了硅胶负载  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  催化水杨醛与硝酸反应合成 5-硝基水杨醛的研究成果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

水杨醛(化学纯),四氯化碳、乙酸乙酯(分析纯,上海润捷化学试剂有限公司);石油醚(60 ~ 90 °C)、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、乙醚、无水乙醇(分析纯,西陇化工股份有限公司);65% 硝酸、磷酸氢二钠、钼酸钠、五氧化二钒、碳酸钠、硫酸(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);硅胶(0.075 ~ 0.15 mm,青岛海洋化工厂分厂)。

GC-2014AF 型气相色谱仪(日本岛津公司),色谱柱为 SE-30,规格为 0.33 mm × 30 m,氢火焰离子

2011-06-20 收稿,2011-08-24 修回

国家自然科学基金(21006054)、南通市科技计划(K2010021)、南通大学自然科学基金(10Z013)资助项目

通讯联系人:沈爱宝,副教授;Tel:0513-85012853; Fax:0513-85012853; E-mail:ajie@ntu.edu.cn;研究方向:功能有机分子的合成、分析

化检测器检测,检测器温度 300 ℃,柱温 220 ℃,外标法定量。

## 1.2 催化剂的制备

参照文献[16]方法合成  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ 。

采用等体积浸渍法制备催化剂。称取  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  配成溶液,将一定量的载体浸入该溶液中,室温下浸渍 24 h,120 ℃ 慢慢烘干至恒重,应用上述方法,使用不同浓度的  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  溶液,可制得负载量不同的催化剂(以  $\text{SiO}_2$  为基础计),将制得的催化剂在 500 ℃ 的马福炉中焙烧 3 h。

## 1.3 5-硝基水杨醛的合成

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的 150 mL 三口烧瓶中加入 2.44 g (20.0 mmol) 水杨醛、50 mL 溶剂、催化剂,室温下,滴加一定量 65% 硝酸,加热反应一定时间后,趁热过滤,滤饼用溶剂洗涤至无产物,回收催化剂,滤液经蒸馏水洗涤至中性、无水硫酸钠干燥,旋蒸回收溶剂,所得产物用气相色谱分析组成。

# 2 结果与讨论

## 2.1 催化剂的 FTIR 表征

催化剂  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  及载体  $\text{SiO}_2$  的红外光谱见图 1,  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  在 700 ~ 1100  $\text{cm}^{-1}$  指纹区内出现的 1 057、957、872 和 781  $\text{cm}^{-1}$  峰即为 Keggin 结构的 4 个特征吸收峰;  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  的图谱基本为  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  和  $\text{SiO}_2$  图谱的叠加,4 个特征吸收峰中的 1 057  $\text{cm}^{-1}$  被  $\text{SiO}_2$  的 1 101  $\text{cm}^{-1}$  的宽大峰完全掩盖,872  $\text{cm}^{-1}$  峰变弱,成了 794  $\text{cm}^{-1}$  的肩峰,但 957 和 781  $\text{cm}^{-1}$  峰依然,只是后者蓝移了 14  $\text{cm}^{-1}$  至 794  $\text{cm}^{-1}$ ,这些说明  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  与载体  $\text{SiO}_2$  有一定的相互作用,但基本保持了 Keggin 结构。

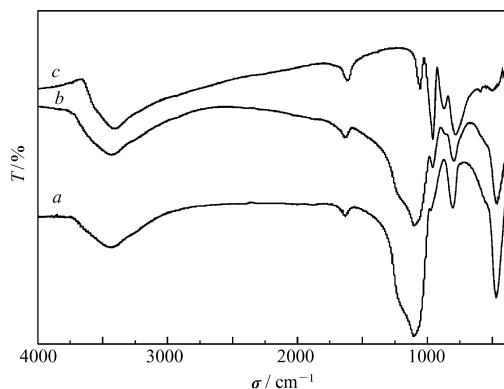


图 1  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

a.  $\text{SiO}_2$ ; b. 20%  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ; c.  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$

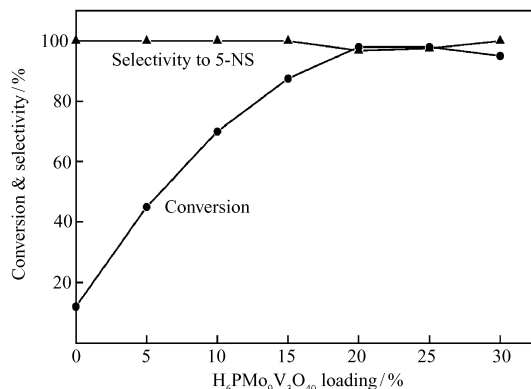


图 2  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  负载量对反应的影响

Fig. 2 Effects of  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  loading on the reaction  
Reaction conditions: 2.44 g salicylaldehyde; 3.00 g nitric acid (65%); 3.00 g  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ; 50 mL petroleum ether; 45 ℃; 2.5 h

## 2.2 催化剂负载量对反应的影响

采用不同负载量的催化剂,考察其在水杨醛硝化反应的影响,结果见图 2。从图 2 可见,无  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  (负载量为 0) 时,水杨醛的转化率很低,只有 12%,随着  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  在载体  $\text{SiO}_2$  上负载量增大,水杨醛的转化率也随之增大,负载量为 20% 时,水杨醛转化率达到 98%,但 5-硝基水杨醛(5-NS)的选择性因少量二硝化产物的生成降为 96.8%,负载量继续增加,转化率略有下降,可能负载量低于 20% 时,  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  在  $\text{SiO}_2$  载体表面以单分子层分布,当负载超过这个量时,  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  在  $\text{SiO}_2$  载体表面就会相互堆积,呈多层排布,比表面积反而会减少,另外,载体的孔洞也会被过多的  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  所占据,孔容和孔径变小,影响了底物与试剂进入孔洞与  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  接触反应,所以负载量超过一定量后催化活性反而略有降低,这一结果与文献[15,17]相一致。因此,认为负载量以 20% 最为合适。

2.3 反应时间对反应的影响

改变反应时间,考察反应时间对反应的影响,结果见图 3。从图 3 可以看出,水杨醛的转化率随反应时间的增加而增大,反应时间超过 2.5 h 后,转化率接近 100%,但 5-NS 的选择性却因少量二硝化产物的生成有所下降,因而,反应时间以 2.5 h 较为合适。

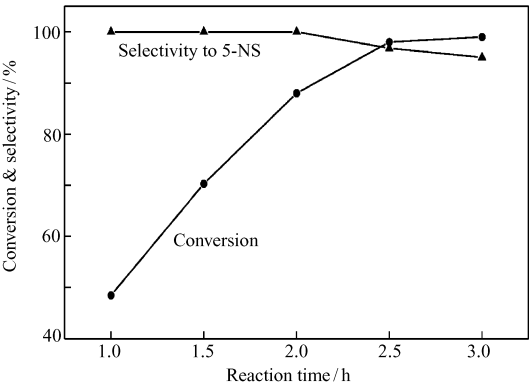


图 3 反应时间对反应的影响

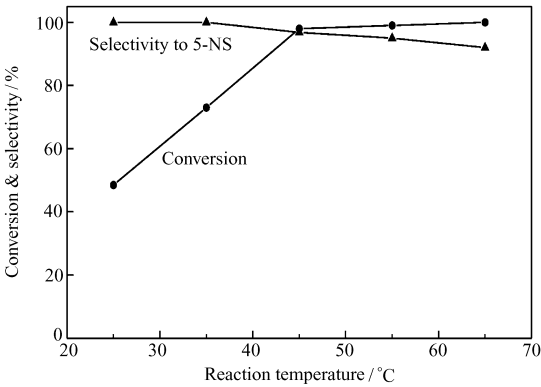


图 4 反应温度对反应的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on the reaction

Fig. 4 Effects of reaction temperature on the reaction

Reaction conditions: 2.44 g salicylaldehyde; 3.00 g nitric acid (65%); 3.00 g 20%  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ; 50 mL petroleum ether; 45 °C

Reaction conditions: 2.44 g salicylaldehyde; 3.00 g nitric acid (65%); 3.00 g 20%  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ; 50 mL petroleum ether; 2.5 h

2.4 反应温度对反应的影响

改变反应温度,考察反应温度对反应的影响,结果见图 4。从图 4 可以看出,水杨醛的转化率随反应温度升高而升高,但 5-NS 的选择性在低温反应时为 100%,45 °C 以上反应因有少量副产物生成而略有降低。因此,45 °C 为最佳反应温度。此时,水杨醛的转化率为 98%,5-NS 的选择性达到 96.8%。

2.5 催化剂用量对反应的影响

以最佳负载量 20%  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  为催化剂,改变催化剂用量,考察其对反应的影响,结果见图 5。由图 5 可见,水杨醛与硝酸在没有催化剂存在下反应,水杨醛的转化率只有 11.2%,有  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  催化时,转化率显著提高,随着催化剂用量增加,转化率也随之增加,催化剂为 3.00 g 时,水杨醛的转化率为 98%;催化剂用量小、转化率低时,水杨醛全部转化为 5-NS,催化剂用量在 3.00 g 以上时,5-NS 的选择性因少量副产物的生成而略有下降,因此,催化剂用量以 3.00 g 较为合适。

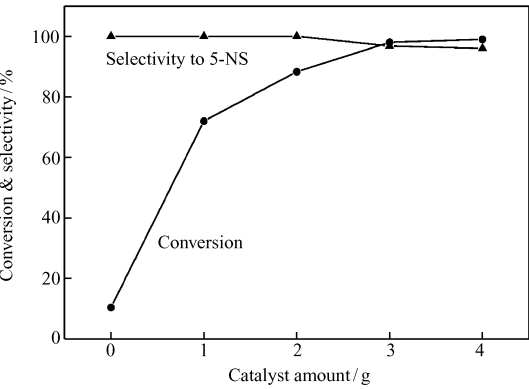


图 5 催化剂用量对反应的影响

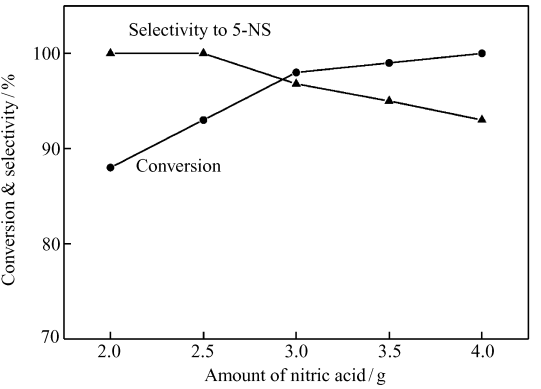


图 6 硝酸用量对反应的影响

Fig. 5 Effects of catalyst amount on the reaction

Fig. 6 Effects of amount of nitric acid on the reaction

Reaction conditions: 2.44 g salicylaldehyde; 3.00 g nitric acid (65%); 20%  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ; 50 mL petroleum ether; 45 °C; 2.5 h

Reaction condition: 2.44 g salicylaldehyde; 3.00 g 20%  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ; 50 mL petroleum ether; 45 °C; 2.5 h

2.6 硝酸用量对反应的影响

改变硝酸用量,考察硝酸用量对反应的影响,结果见图 6。从图 6 可以看出,2.00 g 65% 硝酸(约 20 mmol HNO<sub>3</sub>)与 2.44 g 水杨醛等摩尔反应时,硝化不完全,水杨醛的转化率只有 88%,随着硝酸用量增加,转化率也随之增加,当硝酸用量为 3.00 g 时,水杨醛基本完全转化,但 5-NS 的选择性也由 100% 下降为 96.8%,继续增加硝酸用量,5-NS 的选择性随之下降,可能是二硝化等副反应增多的原因,因而较佳的硝酸用量为 3.00 g。

2.7 溶剂对反应的影响

芳香族化合物的硝化反应的活性和区域选择性主要受芳环上的取代基的影响,近年来的研究发现,反应溶剂对此也有显著影响<sup>[14,18-19]</sup>,因此试验了不同溶剂对水杨醛的硝化反应的影响,固定 2.44 g 水杨醛与 3.00 g 65% 硝酸在 3.00 g 20% H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>催化下 45 ℃ 反应 2.5 h,溶剂用量为 50 mL,改用不同的溶剂反应,结果见表 1。

表 1 溶剂对反应的影响  
Table 1 Effect of solvent on the reaction

Solvent	Petroleum ether	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Et <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOEt	EtOH
Conversion/%	98	99	98	99.2	38	12.4	11.8
Selectivity to 5-NS/%	96.8	97	96.2	97.2	100	100	100

从表 1 可见,极性小的石油醚(petroleum ether)、四氯化碳、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷作为反应溶剂时,水杨醛的转化率均为 98%~99%,5-硝基水杨醛的选择性均在 96% 以上;而极性相对较大的乙醇、乙酸乙酯和乙醚作为溶剂时,水杨醛的转化率明显降低,分别为 11.8%、12.4% 和 38%,但 5-NS 的选择性均为 100%,说明这几种溶剂显著降低了反应的活性,但不影响反应的区域选择性。这一结果与 Dagade 等<sup>[19]</sup>研究的苯酚与硝酸在 zeolite H-beta 催化下的硝化反应受溶剂影响的结果相一致。当用乙醇、乙酸乙酯、乙醚作溶剂时,反应活性降低,可能的原因是 H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>在这些溶剂中均有一定的溶解度,致使部分 H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>从硅胶上脱附。何奕工等<sup>[20]</sup>的研究得出 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>与极性有机溶剂(醇、酸、酯)形成的液体酸体系的酸强度 H<sub>0</sub>低于固体 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>,钱华等<sup>[15]</sup>经测定得出固载杂多酸与杂多酸本身的酸强度、酸量几乎一样,据此推理,脱附溶解在乙醇、乙酸乙酯和乙醚中的 H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>的酸性应该比吸附在硅胶上的弱,因此在这些溶剂中反应,H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>的酸催化性能下降。而采用非极性溶剂时,不但 H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>不易从硅胶脱附,而且产物因溶解度较小而析出,使反应容易进行。本文在转化率高、选择性好的可选的四氯化碳、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和石油醚 4 种溶剂中,选择相对成本低、毒性小的石油醚作为反应溶剂。

2.8 催化剂的稳定性

回收所得催化剂经 120 ℃ 烘干后,在最优条件(2.44 g 水杨醛,3.00 g 65% 硝酸,3.00 g 20% H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>,50 mL 石油醚,45 ℃,2.5 h)下重复使用,结果见表 2。

表 2 催化剂重复使用次数对产率的影响  
Table 2 Effect of recycle times of the catalyst on the reaction

Run	1	2	3	4	5
Conversion/%	98	98.1	97.8	98	97
Selectivity to 5-NS/%	96.8	96.5	96.7	96.2	95.8

由表 2 可知,催化剂循环使用 5 次,水杨醛的转化率均在 98% 左右,5-NS 的选择性在 95% 以上,说明催化剂的稳定性很好。一般固载催化剂在使用过程中有一定流失,催化剂的活性随之减退。本反应体系从理论上保证了 H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>不容易流失,一是因为采用了硅胶固载 H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>催化剂,催化剂与产物分离容易,二者均不损失;二是因为采用了非极性的溶剂,H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>不容易脱附;三是因为硅胶既是载体又具有强烈的吸水功能,H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>不会因为反应体系存在的少量水而流失。回收催化剂经烘干后,其载体功能和吸水功能又完全恢复,所以催化活性基本不变。

### 3 结 论

采用硅胶负载 Keggin 型  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  催化水杨醛与硝酸反应合成 5-硝基水杨醛,具有转化率高、选择性好、绿色环保的优点。该合成方法的最佳条件为: $m(\text{水杨醛}):m(\text{质量分数 } 65\% \text{ 硝酸}):m(\text{负载量 } 20\% \text{ H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2) = 2.44:3.00:3.00$ ,以石油醚为溶剂,45 °C 反应 2.5 h,水杨醛的转化率接近 100%,5-硝基水杨醛的选择性大于 96%,催化剂回收简单,稳定性好。

### 参 考 文 献

- [1] Tomoyo S, Yan Y L, Marriott G, *et al.* Family of Site-Selective Molecular Optical Switches[J]. *J Org Chem*, 2005, **70**(6): 2009-2013.
- [2] Zhu L Y, Khairutdinov R F, Cape J L, *et al.* Photoregulated Transmembrane Charge Separation by Linked Spiropyran-Anthraquinone Molecules[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(3): 825-835.
- [3] Yildiz I, Impellizzeri S, Deniz E, *et al.* Supramolecular Strategies to Construct Biocompatible and Photoswitchable Fluorescent Assemblies[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(4): 871-879.
- [4] LIU Cuiying, LI Zhong, LIU Peiman, *et al.* Synthesis and Antibacterial Activities of 5-Nitro-*N*-(2-hydroxyethyl) salicylaldimine with Copper(II)[J]. *West China J Pharm Sci*, 1996, **11**(2): 69-71 (in Chinese).  
柳翠英, 李忠, 刘培漫, 等. 5-硝基水杨醛亚胺合铜(II)类螯合物的合成与抑菌活性[J]. 华西药杂志, 1996, **11**(2): 69-71.
- [5] Yildiz M, Dulger B, Koyuncu S Y, *et al.* Synthesis and Antimicrobial Activity of Bis(imido) Schiff Bases Derived from Thiosemicarbazide with Some 2-Hydroxyaldehydes and Metal Complexes[J]. *J Indian Chem Soc*, 2004, **81**(1): 7-12.
- [6] Mustafa I M, Hapipah M A, Abdulla M A, *et al.* Synthesis, Structural Characterization, and Anti-ulcerogenic Activity of Schiff Base Ligands Derived from Tryptamine and 5-Chloro, 5-Nitro, 3,5-Ditertiarybutyl Salicylaldehyde and Their Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) Complexes[J]. *Polyhedron*, 2009, **28**(18): 3993-3998.
- [7] Gottker-Schnetmann I, Wehrmann P, Rohr C, *et al.* Substituent Effects in ( $\kappa^2$ -*N,O*)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl Pyridine Polymerization Catalysts: Terphenyls Controlling Polyethylene Microstructures[J]. *Organometallics*, 2007, **26**(9): 2348-2362.
- [8] Chen L J, Bao J, Mei F M, *et al.* Oxidative Carbonylation of Aniline to *N,N'*-Diphenyl Urea Catalyzed by Cobalt(II)-Schiff Base Complex/Pyridine Catalytic System[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(5): 658-663.
- [9] Hashimoto J, Motohashi K, Sakamoto K, *et al.* Screening and Evaluation of New Inhibitors of Hepatic Glucose Production[J]. *J Antibiotics*, 2009, **62**(11): 625-629.
- [10] BU Xinyu, ZHANG Hua, LI Yaming, *et al.* Reviews on Synthetic Methods of 5-Nitrosalicylaldehyde[J]. *Fine Chem Intermed*, 2004, **35**(3): 4-6 (in Chinese).  
卜鑫宇, 张华, 李亚明, 等. 5-硝基水杨醛合成方法[J]. 精细化工中间体, 2004, **35**(3): 4-6.
- [11] ZHANG Weiqing, WANG Jingbing, ZHOU Shibiao, *et al.* The Reform of 5-Nitrosalicylaldehyde Nitrifying Means[J]. *J Hunan Univ Arts Sci* (Nat Sci Edn), 2006, **18**(1): 31-33 (in Chinese).  
张维庆, 王景炳, 周诗彪, 等. 5-硝基水杨醛硝化法的改进[J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2006, **18**(1): 31-33.
- [12] Bose A K, Ganguly S N, Manhas M S, *et al.* Microwave Promoted Rapid Nitration of Phenolic Compounds with Calcium Nitrate[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**(12): 1885-1888.
- [13] Selvam J J P, Suresh V, Rajesh K, *et al.* Highly Efficient Nitration of Phenolic Compounds by Zirconyl Nitrate[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**(15): 2507-2509.
- [14] Heravi M M, Benmorad T, Bakhtiari K, *et al.*  $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$  (Heteropolyacids)-Catalyzed Regioselective Nitration of Phenol to *o*-Nitrophenol in Heterogeneous System[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, **264**(1/2): 318-321.
- [15] QIAN Hua, LIU Dabin, YE Zhiwen. Selective Nitration of Chlorobenzene with  $\text{N}_2\text{O}_5$  Assisted by Supported Heteropoly Acids[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(6): 676-680 (in Chinese).  
钱华, 刘大斌, 叶志文. 负载杂多酸催化下  $\text{N}_2\text{O}_5$  对氯苯的选择性硝化[J]. 应用化学, 2009, **26**(6): 676-680.
- [16] ZHANG Jin, TANG Ying, LUO Qian, *et al.* Study on the Synthesis of Heteropoly Acids Containing Different Amount of V and Mo and Their Catalytic Performance for the Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2004, **20**(8): 935-940 (in Chinese).  
张进, 唐英, 罗茜, 等. 钼钒磷杂多酸的合成及催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2004, **20**(8): 935-940.
- [17] GONG Shuwen, WANG Xiangyu, LIU Lijun, *et al.* Nitration of Benzene Catalyzed by Supported Ammonium Phosphotungstate Catalyst[J]. *Chem Reag*, 2010, **32**(4): 341-344 (in Chinese).  
龚树文, 王向宇, 刘丽君, 等. 负载磷钨酸铵催化苯硝化反应的研究[J]. 化学试剂, 2010, **32**(4): 341-344.

- [18] CHENG Guangbin. Study on Regioselective Nitration of Aromatic Compounds on Solid Acid Catalysts[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2002 (in Chinese).  
程广斌. 固体催化剂上芳香族化合物区域选择性硝化反应研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2002.
- [19] Dagade S P, Kadam V S, Dongare M K. Regioselective Nitration of Phenol over Solid Acid Catalysts[J]. *Catal Commun*, 2002, 3(2): 67-70.
- [20] HE Yigong, LI Fen, WANG Peng, *et al.* Adsorption, Acidity and Physico-Chemical Properties of Heteropoly Acid Catalysts [J]. *Pet Process Petrochem*, 1996, 27(8): 12-16 (in Chinese).  
何奕工, 李奋, 王蓬, 等. 杂多酸催化剂的吸附、酸性和物化性质[J]. 石油炼制与化工, 1996, 27(8): 12-16.

## Synthesis of 5-Nitrosalicylaldehyde Catalyzed by $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ Supported on Silica Gel

WU Jinming, TANG Yanfeng, SHEN Aibao \*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019)

**Abstract** 5-Nitrosalicylaldehyde was synthesized by the nitration of salicylaldehyde with nitric acid over  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  supported on silica gel. The effects of parameters were investigated, such as  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  loading, reaction time, temperature, solvent, and so on. Under the optimal conditions:  $m(\text{salicylaldehyde}):m(65\% \text{HNO}_3):m(20\% \text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\text{SiO}_2) = 2.44:3.00:3.00$ , in petroleum ether at 45 °C for 2.5 h, the conversion of salicylaldehyde was 98%, the selectivity of 5-nitrosalicylaldehyde was up to 96.8%. The catalyst could be recovered easily and reused for five times without noticeable drop in activity.

**Keywords** nitrosalicylaldehyde,  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  supported on silica gel, nitration, salicylaldehyde