

文章编号: 1006-9941(2007)02-0118-04

## Brønsted 酸性离子液体中芳烃硝化反应的研究

岳彩波, 魏运洋, 吕敏杰

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 以 Brønsted 酸性离子液体 [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] (三氟乙酸根甲基咪唑盐) 和 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] (硫酸氢根甲基咪唑盐) 作为溶剂和催化剂, 硝酸铵为硝化剂, 研究了烷基苯和卤苯等芳香化合物的硝化反应。在 0 °C 到室温的硝化条件下, 烷基苯和卤苯都能被硝化成一硝基化合物, 收率为 40% ~ 80%。甲苯等烷基苯的硝化选择性与硝硫混酸中的硝化选择性相当; 卤苯硝化的对位选择性则远高于硝硫混酸中的硝化结果。其中氯苯在 18 °C 下反应 8 h, 三氟乙酸酐 (TFAA)/硝酸铵为 4 时产物的对邻比达到 6.2, 而溴苯在 0 °C 下反应 8 h, TFAA/硝酸铵为 5 时产物的对邻比可达到 14.0, 并且生成的对硝基溴苯可以从反应液中析出, 得到对硝基溴苯含量为 98% 的产物。

**关键词:** 有机化学; Brønsted 酸性离子液体; 催化剂; 选择性硝化

**中图分类号:** TJ55; O625.61

**文献标识码:** A

### 1 引言

芳香族化合物的亲电硝化反应是一类基本的有机反应, 在工业上有重要的应用, 许多重要的有机合成中间体和含能材料都是由硝化反应制备的。尽管几十年来对硝化反应进行过广泛深入的研究, 发展了一系列的硝化方法和硝化工艺, 目前工业上广泛采用的硝化工艺仍然是硝硫混酸硝化工艺, 在硝化和废酸处理过程中, 存在严重的环境污染和设备腐蚀。因此, 开发新的硝化方法和工艺仍然是硝化领域面临的重要课题<sup>[1]</sup>。

近年来, 室温离子液体因其不挥发, 可重复使用等优点, 作为绿色溶剂和催化剂日益引起人们的关注。离子液体常被称作可“设计”溶剂, 可以通过改变阴离子或阳离子使其满足特定反应的需求。关于离子液体在硝化中的应用, 国外有过几篇报道<sup>[2-5]</sup>, 特别是文献<sup>[5]</sup>中, Kenneth K. Laali 等考察了各种离子液体和硝化剂的组合, [Emim][CF<sub>3</sub>COO] 与硝酸铵和三氟乙酸酐组成的体系是较好的组合, 但是离子液体 [Emim][CF<sub>3</sub>COO] 的制备比较麻烦, 离子液体的恢复再利用过程也比较繁琐。

本研究以制备简单, 原料廉价的 Brønsted 酸性离子液体 [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] 和 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 作为溶剂和催化剂, 硝酸铵为硝化剂, 室温条件下硝化了一系列苯衍生物。生成的一硝化芳烃可以作为合成含能材料的原材料。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器及试剂

Waters 600 型高效液相色谱仪 (Lichrospher C18 柱); Bruker VECTOR-22 型红外光谱仪 (德国), KBr 压片; Bruker 核磁共振仪 (300 MHz); 苯, 甲苯, 乙苯, 邻二甲苯, 间二甲苯, 对二甲苯, 邻氯甲苯, 均三甲苯, 硝基苯, 硫酸, 硝酸铵, 氯苯和溴苯均为分析纯; *N*-甲基咪唑, 三氟乙酸, 三氟乙酸酐均为工业级。

#### 2.2 离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 的制备

向 250 mL 三口瓶中加入 8.2 g *N*-甲基咪唑 (7.9 mL, 0.1 mmol), 置于冰水浴中冷却至 0 ~ 5 °C, 在剧烈搅拌下滴加 10.2 g 的 98% 的浓硫酸和 10 mL 水的稀释液, 历时 30 min, 滴加完毕后撤去冰水浴, 室温下继续搅拌 2 h。反应物在 75 °C 下减压蒸除水, 得无色透明的微粘离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 18.0 g, 收率 98%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.26 (s, 1H, CH), 8.21 (s, 1H, CH), 8.55 (s, 1H, CH), 12.90 (s, 1H, NH); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3345 (m), 3150 (m), 2870 (m), 1659 (w), 1587 (w), 1447 (w), 1337 (m), 1221 (s), 1196 (s), 1082 (s), 1048 (s), 887 (s), 590 (s)。

#### 2.3 离子液体 [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] 的制备<sup>[6]</sup>

向带有恒亚漏斗 250 mL 三口瓶中加入 24.6 g (0.30 mol) *N*-甲基咪唑和少量的水, 搅拌均匀, 冰浴冷却至 0 ~ 5 °C, 然后在剧烈搅拌下慢慢滴加 0.30 mol 的三氟乙酸, 历时 0.5 h。混和液在室温下继续搅拌 2 h, 减压蒸除水可以得到无色微粘液体。称量为

收稿日期: 2006-05-26; 修回日期: 2006-08-16

作者简介: 岳彩波 (1976 -), 男, 在读博士研究生, 从事离子液体中有机合成反应的研究。e-mail: yuecaibo@163.net

47.2 g。得率为 80%。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3446, 3147, 2865, 1683, 1423, 1204, 832, 721, 630, 518。

## 2.4 离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 或 [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] 中烷基苯的硝化

向 25 mL 的单口瓶中加入 1.64 g [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] 或 [Hmim][HSO<sub>4</sub>], 磁力搅拌下加入 0.16 g (2 mmol) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 待 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 完全溶解后, 向烧瓶中加入 4 mmol 芳香化合物, 将单口瓶置于冰水浴中, 慢慢加入 1.4 mL 三氟乙酸酐, 滴加完毕撤去冰浴, 室温下反应。用薄板层析(TLC)进行跟踪。1 h 后, 反应结束。然后用 4 mL 正丁醚萃取, 连续萃取三次, 上层萃取液进行气相色谱分析, 计算收率和异构体比例。下层的离子液体在 130 °C 下进行减压蒸馏, 蒸馏后的离子液体可以重复利用。

## 2.5 离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中氯苯的硝化

向单口烧瓶中加入 4.27 g [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 和 0.48 g (6 mmol) 硝酸铵, 充分搅拌均匀后用注射器加入 12 mmol 的氯苯, 搅拌数分钟后在冰浴冷却下用滴管缓慢滴加 4.2 mL 三氟乙酸酐, 约需 20 min, 加毕后拆除冰浴, 室温反应 8 h, 反应结束后向混合溶液中加入 80 mL 水, 然后用 20 mL 异丙醚进行萃取, 连续萃取两次, 最后将萃取得到的有机层在 80 °C 下减压蒸干, 得产物 0.52 g, 产率 55%, 高效液相色谱检测对硝基

氯苯含量 79.7%, 邻硝基氯苯含量 19.8%, 剩余水层收集用于回收离子液体。

## 2.6 离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中溴苯的硝化

向单口烧瓶中加入 4.27 g [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 和 0.48 g (6 mmol) 硝酸铵, 充分搅拌均匀后用注射器加入 12 mmol 的溴苯, 搅拌数分钟后在冰浴冷却下用滴管缓慢滴加 4.2 mL 三氟乙酸酐, 约需 20 min, 加毕后拆除冰浴, 室温反应 8 h, 反应结束后向混合溶液中加入 80 mL 水, 过滤收集析出的白色固体 0.71 g。滤液用 20 mL 异丙醚进行萃取, 连续萃取两次, 最后将萃取得到的有机层在 105 °C 下减压蒸干得固体 0.05 g, 两次产物总产率 62.6%, 高效液相色谱检测对硝基溴苯总含量 85.6%, 邻硝基溴苯总含量 14.4%, 剩余水层收集用于回收离子液体。

## 2.7 离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 的回收

将三次反应后剩余的水层合并, 在 75 ~ 80 °C 下减压蒸除水, 过滤除去析出的少量硝酸铵固体, 然后将滤液在 120 °C 下加热至重量不再减少为止, 得淡黄色粘稠液体 12.2 g, 回收率 95%。

## 3 结果与讨论

在离子液体 [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] 和 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中进行了多种烷基苯的硝化, 结果见表 1。

表 1 烷基苯的硝化结果

Table 1 Nitration results of alkyl benzenes

substrate	ionic liquid	yield /% <sup>1)</sup>	isomer distribution/%				literature isomer distribution/%			
			2-/%	3-/%	4-/%	4-/2-	2-/%	3-/%	4-/%	4-/2-
benzene	[Hmim][CF <sub>3</sub> COO]	57.0	-	-	-	-	-	-	-	-
toluene	[Hmim][CF <sub>3</sub> COO]	72.2	58.0	2.2	39.8	0.7	60.0	3.0	37.0	0.6 <sup>[7]</sup>
	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	61.8	53.8	2.0	44.2	0.8	49.5	0	48.5	1.0 <sup>[5]</sup>
ethylbenzene	[Hmim][CF <sub>3</sub> COO]	78.0	40.3	3.0	56.7	1.4	51.0	4.6	44.0	0.9 <sup>[7]</sup>
	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	65.1	44.1	1.8	54.1	1.2	-	-	-	-
<i>o</i> -xylene	[Hmim][CF <sub>3</sub> COO]	42.3	-	73.4	26.6	-	-	55.0 <sup>[8]</sup>	45.0 <sup>[8]</sup>	-
	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	27.4	-	63.8	36.2	-	-	-	-	-
<i>m</i> -xylene	[Hmim][CF <sub>3</sub> COO]	36.8	17.0	-	83.0	4.9	19.0	-	81.0	4.3 <sup>[8]</sup>
	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	51.4	13.9	-	86.1	6.1	-	-	-	-
<i>p</i> -xylene	[Hmim][CF <sub>3</sub> COO]	56.9	-	-	-	-	-	-	-	-
	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	38.1	-	-	-	-	-	-	-	-
2-chlorotoluene	[Hmim][CF <sub>3</sub> COO]	40.0	-	72.0	28.0	-	-	-	-	-
	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	30.3	-	71.4	28.6	-	-	-	-	-
1,3,5-trimethyl benzene	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	44.0	-	-	-	-	-	-	-	-
nitrobenzene	[Hmim][CF <sub>3</sub> COO]	0	-	-	-	-	-	-	-	-

Note: 1) The yields of nitration of aromatic compounds in the [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] were obtained by GC. The yields of nitration of aromatic compounds in the [Hmim][HSO<sub>4</sub>] were obtained by HPLC.

从表1中可以看出,在酸性离子液体[Hmim][CF<sub>3</sub>COO]和[Hmim][HSO<sub>4</sub>]中,弱硝化剂硝酸铵也能很好地将苯及其一系列同系物硝化成一硝基化合物。与硝硫混酸中的硝化结果相比(表1中的文献数值),单取代的烷基苯在酸性离子液体[Hmim][CF<sub>3</sub>COO]中硝化时,生成更多的对位产物(para-),使得产物的对邻比(para/ortho)显著提高。例如乙苯在酸性离子液体[Hmim][CF<sub>3</sub>COO]和[Hmim][HSO<sub>4</sub>]中硝化时,对邻比从硝硫混酸中硝化的0.9<sup>[7]</sup>分别提高到1.4和1.2。因此对单取代烷基苯来说,在酸性离子液体[Hmim][CF<sub>3</sub>COO]和[Hmim][HSO<sub>4</sub>]中硝化有利于生成对位产物。

对于多取代苯,在酸性离子液体[Hmim][CF<sub>3</sub>COO]和[Hmim][HSO<sub>4</sub>]中的硝化选择性与在硝硫混酸中的硝化也有一些变化。例如,间二甲苯在硝硫混酸中的硝化时,p-位硝化产物2,4-二甲基硝基苯与o-位2,6-二甲基硝基苯的比为4.3<sup>[8]</sup>;而在离子液体[Hmim][CF<sub>3</sub>COO]和[Hmim][HSO<sub>4</sub>]中硝化时,该比例分别提高至4.9和6.1。4-位硝化的产物2,4-二甲基硝基苯经选择氧化可生成3-甲基-4-硝基苯

甲酸,是合成新型沙坦类降压药替米沙坦的原料。在酸性离子液体[Hmim][CF<sub>3</sub>COO]中硝化间二甲苯对于制备2,4-二甲苯硝基苯是有利的。

同时也对卤苯在酸性离子液体中的硝化进行了深入研究,其结果见表2和表3。

表2 氯苯的硝化结果

Table 2 Nitration results of chlorobenzene

temperature/°C	time/h	TFAA/NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	yield/%	para/ortho
0	8	5	51.3	4.1
18	8	5	55.0	4.0
40	8	5	61.5	3.8
50	8	5	61.8	3.5
18	1	5	40.7	4.0
18	2	5	45.4	4.0
18	4	5	60.1	3.8
18	6	5	58.9	3.8
18	8	1	3.0	3.2
18	8	2	5.1	3.2
18	8	3	20.0	4.2
18	8	4	36.9	6.2
18 <sup>1)</sup>	8	5	44.7 <sup>1)</sup>	3.5 <sup>1)</sup>

Note: 1) The data was obtained in the absence of ionic liquids.

表3 溴苯的硝化结果

Table 3 Nitration results of bromobenzene

temperature/°C	time/h	TFAA/NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	yield 1/%	para/ortho	yield 2/%	para/ortho	total yield/%	para/ortho
0	8	5	52.8	98.0	11.6	2.1	64.4	14.0
12	8	5	58.6	9.3	4.0	2.1	62.6	8.0
40	8	5	60.2	7.4	6.8	2.1	67.0	6.2
50	8	5	73.5	6.3	7.3	2.0	80.8	5.5
12	1	5	40.4	17.6	10.6	2.1	51.0	8.2
12	2	5	52.7	12.0	6.5	2.1	59.2	8.6
12	4	5	57.7	9.8	7.4	1.8	65.1	7.2
12	6	5	56.9	10.4	8.1	1.4	65.0	7.0
12	8	1	0	-	0	-	-	-
12	8	2	0	-	7.7	95.0	7.7	-
12	8	3	14.8	11.7	6.4	3.9	21.2	8.0
12	8	4	44.5	9.5	8.9	1.9	53.4	6.4
12	8	5	47.5 <sup>1)</sup>	4.2 <sup>1)</sup>	9.8 <sup>1)</sup>	1.0 <sup>1)</sup>	57.3 <sup>1)</sup>	3.1 <sup>1)</sup>

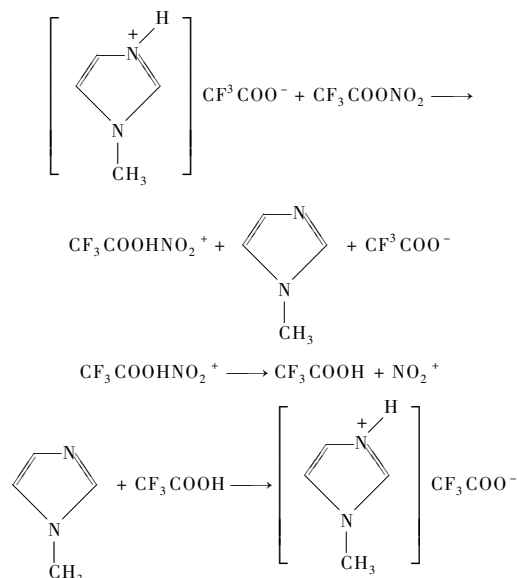
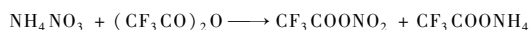
Note: The results was obtained in the absence of ionic liquids; Yield 1 was the yield of solid which was separated from the product readily; Yield 2 was the yield of solid extracted from the reaction.

从表2和表3中可以看出,在酸性离子液体[Hmim][HSO<sub>4</sub>]中,弱硝化剂硝酸铵也能很好地将氯苯和溴苯硝化成单硝基化合物。与在硝硫混酸中硝化一样<sup>[7]</sup>,随着反应温度的增加产率缓慢增加并且对位选择性降低,溴苯在0℃硝化时可以直接析出纯度高达98%的对硝基溴苯,可以作为合成对硝基溴苯纯异

构体的方法。TFAA的量对卤苯硝化的产率和选择性也有明显的影响,随TFAA/硝酸铵的比例增加硝化产率增加十分明显,说明增加TFAA的用量有利于活化硝化剂的生成,从而提高产物的收率。

从以上分析可以看出,无论是单取代苯还是多取代苯,在[Hmim][CF<sub>3</sub>COO]和[Hmim][HSO<sub>4</sub>]中硝

化,位于取代基邻位的异构体的生成量明显降低,这说明与硝硫混酸中的硝化相比,在 [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] 和 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中硝化时,亲电硝化的进攻试剂可能具有更大的体积,从而对取代基的空间位阻更敏感,导致生成更多的对位硝化产物。根据几十年来硝化机理的研究,用硝酸铵和三氟乙酸酐硝化,进攻试剂可能为三氟乙酰硝酸酯、质子化的三氟乙酰硝酸酯或硝鎓离子<sup>[9]</sup>,在离子液体中硝化时,质子化的三氟乙酰硝酸酯或硝鎓离子均有可能与体系中大量存在的阴离子形成离子对,从而增加进攻试剂的体积,导致反应的对位选择性增加。该硝化反应可能的反应机理如下所述(以 [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] 为例)。



另外,与不加离子液体时 TFAA 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 组成的硝化体系的硝化结果相比,同样条件下的(18 ℃下, TFAA/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> = 5, 反应时间为 8 h)氯苯在酸性离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中硝化时产率和选择性明显提高,产率分别从 44.7% 提高到 62.6%, 选择性从 3.5 提高到 4.1; 溴苯在同样的条件下(12 ℃下, TFAA/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> = 5, 反应时间为 8 h)的产率从 47.5% 提高至 58.6%, 而选择性从 3.1 提高至 8.0。溴苯室温硝化时直接析出固体的对邻比从 4.2 提高至 9.3。与文献[5]在非酸性离子液体 [Emim][CF<sub>3</sub>COO] 中硝化的结果相比,相同底物在酸性离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中硝化产率也有所提高。这说明 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中硝化有利于提高硝酸铵的硝化能力,其原因可能在于酸性离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 是 Brønsted 酸,具有给出质子的能力,可以促进三氟乙酰硝酸酯转变为质子化的三氟乙酰硝酸酯或硝鎓离子,而质子化

的三氟乙酰硝酸酯或硝鎓离子的硝化能力远大于三氟乙酰硝酸酯<sup>[7]</sup>,因此在离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中硝化的产率要比在 [Emim][CF<sub>3</sub>COO] 中高。这说明 Brønsted 酸性离子液体在硝化中不仅是溶剂,也起到了催化剂的作用。

表 4 氯苯在回收离子液体中的硝化结果

Table 4 Nitration results of chlorobenzene in recycled ionic liquid at 0 ℃

recycle times	time/h	TFAA/NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	yield/%	para/ortho
1	8	5	51.6	4.7
2	8	5	52.7	4.2
3	8	5	51.9	3.9
4	8	5	50.8	4.6

为了考察酸性离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 回收利用的可能性,把经过脱水处理的回收离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 重复用于氯苯的硝化,重复回收利用四次的硝化结果见表 4,从表中可以看出回收的离子液体用于氯苯的硝化时,产率和选择性都没有较大的变化,因此离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 可以在硝化中重复利用。

## 4 结论

以酸性离子液体 [Hmim][CF<sub>3</sub>COO] 和 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 为溶剂,弱硝化剂硝酸铵为硝化剂,三氟乙酸酐为催化剂,可以很好地硝化苯及其一系列同系物,一硝化产物的收率为 40% ~ 80%。另外,在酸性离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 中硝化氯苯和溴苯,在料比合适的条件下,室温反应 4 ~ 8 h,硝基氯苯和硝基溴苯的收率(以硝酸铵计)均可达到 60%。对位选择性远高于硝硫混酸中的硝化结果,产物对邻比最高可分别达到 6.2 和 14.0,而传统的混酸硝化产物对邻比分别为 2.3 和 1.7<sup>[7]</sup>。溴苯硝化时生成的对硝基溴苯可以从反应液中结晶析出,得到对硝基溴苯含量 98% 的产物。酸性离子液体 [Hmim][HSO<sub>4</sub>] 的制备简单,原料便宜,产物容易分离,反应过程中避免了硫酸的使用而适应环保要求,是一种较为理想的硝化新方法。

## 参考文献:

- [1] 程广斌,吕春绪,彭新华. 固体酸催化剂作用下氯苯硝化的区域选择性研究[J]. 火炸药学报,2002,(1): 61-63.  
CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu, PENG Xin-hua. Regioselective nitration of chlorobenzene with nitric acid on SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. Chinese Journal of Explosives propellants,2002,(1): 61-63.
- [2] Rajagopal R, Srinivasan K V. Regio-selective mono nitration of phenols with ferric nitrate in room temperature Ionic liquid[J]. Synthetic Commun,2003,33(6): 961-966. (下转 127 页)

## 参考文献:

- [1] 魏学涛,赵颖,李乃勤,等. 新型硝基胍发射药研究[J]. 火炸药学报,2001,(4): 34-38.  
WEI Xue-tao,ZHAO Ying,LI Nai-qin. The study on a new kind of nitroguanidine propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,2001,(4): 34-38.
- [2] Murray Hammick. 外军动态[J]. 弹箭技术,1992,(4): 52-54.  
Murry Hammick. New in brief[J]. *Projectile & Rocket Technology*,1992,(4): 52-54.
- [3] 吴学贵. 串联战斗部参数设计[J]. 弹箭与制导学报,1997,9(1): 69-72.
- [4] 祝明水,龙新平,蒋小华. 不同粒径 RDX 的燃烧特性研究[J]. 含能材料,2004,12(1): 40-42.  
ZHU Ming-shui, LONG Xin-ping, JIANG Xiao-hua. Study on the combustion characteristics of RDX with different particle size[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2004,12(1): 40-42.
- [5] 张江居. 硝胺发射药燃速曲线研究[J]. 含能材料,1996,4(3): 97-100.  
ZHANG Jiang-ju. Study on burn rate curves of some nitramine propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,1996,4(3): 97-100.

## Burning Behavior of Nitramine Propellant under Low Pressure

ZHANG Zou-zou, JIANG Shu-jun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The effects of the content of Hexogen (RDX) and Nitroguanidine (NGu) on the combustion behavior of nitramine propellants under low pressure were studied in the closed bomb. The combustion data of six kind of nitramine propellants with different ratio of RDX /NGu were obtained from 20 MPa to 60 MPa by the closed bomb test. The results indicate that there is a change of burning rate pressure exponential of nitramine propellants, and the content of NGu can adjust the combustion rules of nitramine propellants under low pressure.

**Key words:** physical chemistry; nitramine propellant; burning behavior; burning rate; pressure exponent

(上接 121 页)

- [3] Llewellyn Lancaster N, Veronica Llopis-Mestre. Aromatic nitrations in ionic liquids[J]. *Chemical Communications*,2003. 2812-2813.
- [4] Kun Qiao, Chiaki Yokoyama. Nitration of aromatic compounds with nitric acid catalyzed by Ionic liquids[J]. *Chemistry Letters*,2004,33(7): 808-809.
- [5] Kennath K Laali, Volke J Gettwert. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents[J]. *Journal of Organic Chemistry*,2001,66: 35-40.
- [6] ZHAO Guo-ying, JIANG Tao, GAO Hai-xiang, et al. Mannich reaction using acidic ionic liquid as catalysts and solvent[J]. *Green Chemistry*,2004,6(2): 75-77.
- [7] 孙荣康,魏运洋. 硝基化合物炸药化学与工艺学[M]. 北京: 兵工业出版社,1992.
- [8] 张秀成,唐志华. 间歇精馏分离 2,4-和 2,6-二甲基硝基苯[J]. 农药,1995,34(1): 12-14.  
ZHANG Xiu-cheng, TANG Zhi-hua. The batch distillation separation of 2,4-dimethyl nitrobenzene and 2,6-dimethyl nitrobenzene [J]. *Pesticides*,1995,34(1): 12-14.
- [9] 吕春绪. 硝化理论[M]. 南京: 江苏科学技术出版社,1993.

## Nitration of Aromatic Compounds in Brønsted Acidic Ionic Liquid

YUE Cai-bo, WEI Yun-yang, LÜ Min-jie

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

**Abstract:** Various aromatic compounds, including alkyl and halo benzenes, were nitrated to mononitro compounds in reasonable yields (40% -80%) with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  from 0 °C to room temperature in Brønsted acidic ionic liquids with [Hmim][ $\text{CF}_3\text{COO}$ ] and [Hmim][ $\text{HSO}_4$ ] as solvent and catalyst respectively. The isomer ratios for nitration of toluene in Brønsted acidic ionic liquids were comparable to that obtained in mixed acid nitration. Isomer ratios for the nitration of halo benzenes in Brønsted acidic ionic liquids are different from that obtained in mixed acid nitration, usually, with higher para selectivity. The para-/ortho- product isomer ratio is 6.2 for the nitration of chlorobenzene at 18 °C for 8 h with  $n(\text{TFAA})/n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 5$ . The para-/ortho- product isomer ratio is 14.0 for the nitration of bromobenzene at 0 °C for 8 h with  $n(\text{TFAA})/n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 5$ . The para-product, *p*-nitrobromobenzene, from the nitration of bromobenzene in [Hmim][ $\text{HSO}_4$ ] under 0 °C precipitates with 98% purity, which facilitates the separation of the pure isomert.

**Key words:** organic chemistry; Brønsted acidic ionic liquid; catalyst; selective nitration