

文章编号: 1006-9941(2008)01-0103-10

芳香族化合物绿色硝化反应研究进展

方 东, 施群荣, 巩 凯, 刘祖亮, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 芳香族化合物的硝化反应是重要的亲电取代反应, 为替代传统工艺而进行的绿色硝化技术研究成为该领域的热点。本文综述了近年来芳香族化合物的绿色硝化反应的研究进展, 包括采用固体酸作催化剂的液相绿色硝化、液体酸/硝酸盐体系的绿色硝化、固体酸作催化剂的气相绿色硝化、Lewis 酸催化液相绿色硝化、离子液体催化绿色硝化等主要的绿色硝化技术。简要评论了这些方法的特点及反应机理, 并展望了绿色硝化的研究方向。

关键词: 有机化学; 芳香族化合物; 绿色硝化; 固体酸; Lewis 酸; 离子液体

中图分类号: TJ55; O625.61

文献标识码: A

1 引 言

芳香族化合物的硝化产物是重要的精细化工中间体, 可广泛用于染料、医药、农药及炸药。目前工业上仍采用由硫酸、硝酸组成的混酸进行硝化的传统工艺, 该工艺已经沿袭一百多年, 一直作为硝化芳香族化合物的主要手段, 并已形成较成熟硝化理论体系^[1]。目前该工艺主要存在两方面的问题: 一是无硝化选择性, 反应混合物和异构体分离的生产成本很高; 二是反应后废酸回收再利用困难, 后处理时产生大量的含酸废水, 不仅腐蚀设备, 而且造成严重的环境污染。多年来人们一直在努力寻求新的生产工艺以达到环境-经济两方面的要求。20 世纪 90 年代中期基于环境保护而提出了绿色化学的概念, 其核心是利用化学原理从根本上减少或消除化学工业对环境的污染, 主要特点是“原子经济性”。在此基础上发展的技术称为清洁技术(clean technology)。硝化反应的研究也转移到一个全新的、完全不同的基础上进行研究, 即绿色硝化技术研究。绿色硝化技术是指满足环境质量发展要求的清洁硝化技术(clean nitration)。其主要目的是利用催化技术提高硝化反应的选择性, 增加原材料的利用率, 使反应混合物容易分离, 无环境污染并具有经济性, 即考虑环境-经济两方面因素。

近年来, 绿色硝化反应研究取得了许多进展, 综观这些进展, 主要技术包括固体酸催化液相绿色硝化、液

体酸/硝酸盐体系液相绿色硝化、固体酸催化气相绿色硝化、Lewis 酸催化液相绿色硝化反应、离子液体中的绿色硝化等。总结概述绿色硝化反应研究的进展, 分析绿色硝化新方法的特点及反应机理, 对推动绿色硝化的深入研究以及工业化进程无疑具有重要意义。

2 固体酸催化液相绿色硝化反应

2.1 粘土类催化剂催化绿色硝化

Gigante 等人^[2]将硝酸铜负载于蒙脱土形成 Claycop, 用乙酸酐、蒙脱土作为催化剂, 以少量的发烟硝酸为引发剂, 在室温下以几乎定量的产率地得到芳香族硝化产物, 不含氧化副产物。无论是产率还是选择性都优于常规方法。

通过调节反应条件, 可以得到一段硝化和二段硝化产物。该工艺适用于活泼的、不活泼的以及钝化的芳香族化合物(见表 1), 而且后处理操作简便, 仅仅过滤除去粘土催化剂即可得到产物。但是, 该工艺最大的问题是反应中需要用 CCl_4 等卤代烃作溶剂。

吕春绪小组用一系列粘土作催化剂, 硝酸作硝化剂, 对芳香族化合物的选择性硝化进行研究。结果表明, 该类催化剂具有良好的对位选择性。特别是廉价且环境友好的柱撑粘土代替浓硫酸作催化剂效果较佳。层柱状粘土催化剂柱撑内孔的表面酸部位应是硝化反应的活性中心, 硝化反应在孔内进行, 因此反应的选择性是柱撑孔择形催化的结果。其中 TiO_2 柱撑皂土和 TiO_2 柱撑高岭土因柱撑作用增大了粘土的比表面积和酸强度, 氯苯的一段硝化产物的邻对位比例为 0.27, 催化剂可重复利用 4 次以上^[3]。而用 La^{3+} 改性的交联柱撑皂土催化剂, 甲苯的一段硝化产物的邻对位比例可降低到 0.75。不仅避免了浓硫酸作催化剂

收稿日期: 2007-07-09; 修回日期: 2007-09-19

基金项目: 兵器科技预先研究项目(ZY020102-1)

作者简介: 方东(1968-), 男, 从事含能材料及绿色化学研究。

e-mail: fang-njust@hotmail.com

联系人: 刘祖亮, e-mail: liuzl@mail.njust.edu.cn

造成的酸污染,而且对位选择性大幅提高,具有环保和经济双重意义。另外,酸性皂土作催化剂,硝酸作硝化剂,能够提高甲苯、乙苯、正丙苯和叔丁苯等烷基苯的对位选择性及硝化能力^[4],异构体中邻对位比例分别为0.60,0.39,0.42和0.11,改用硝酸酯作硝化剂时,邻对位比例为0.58,0.45,0.30和0.11,都比经典方法(邻对位比例为1.67,1.16,0.92和0.15)明显降低^[5]。根据所计算的烷基苯分子中的邻、间、对位碳原子的电荷密度(ρ)和以前沿电荷密度(σ)表示的反应活性指数 f 的分布情况,发现芳环对位碳具有较大的反应指数,反应在前沿控制条件下按 Perrin 电子转移机理进行有利于提高对位区域选择性。酸性皂土存在 $O_3SiO \cdot$ 表面自由基、金属元素活性中心或价键缺陷二级结构等,能对芳烃硝化反应发生电子转移起推动作用。在催化条件下,硝化反应可能以前沿控制效应占主导因素,加之酸性皂土的择形效应,进一步提高了烷基苯对位硝化的选择性。

表1 粘土催化芳香族化合物硝化反应^[2]

Table 1 Nitration of aromatic compounds catalyzed with claycop^[2]

substrate	molar yield/%	product distribution/% ^{a)}
benzene	92	nitrobenzene (40)
		1,3-dinitrobenzene (60)
toluene	95	2,4-dinitrotoluene (86)
		2,6-dinitrotoluene (13)
naphthalene	97	1,8-dinitronaphthalene (70)
		1,5-dinitronaphthalene (23)
		1,6-dinitronaphthalene (4)
		1,7-dinitronaphthalene (3)
5-t-Bu-1,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	90	2,4-dinitration (19)
		2,4,6-trinitration (82)
5-t-Bu-1,2,3-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	92	4,6-dinitration (93)
dehydroabiatic acid	85	12,14-dehydroabiatic acid (80)
phenol	90	2,4-dinitrophenol (80)
2-methylphenol	89	4,6-dinitro-2-methylphenol (80)
4-methylphenol	90	2,6-dinitro-4-methylphenol (93)
anisole	95	2,4-dinitroanisole (90)
aniline	98	2,4-dinitroacetanilide (98)
chlorobenzene	98	<i>o</i> -nitrochlorobenzene (13)
		<i>p</i> -nitrochlorobenzene (85)
benzaldehyde	99	<i>o</i> -nitrobenzaldehyde (26)
		<i>m</i> -nitrobenzaldehyde (41)
		<i>p</i> -nitrobenzaldehyde (27)

Note: a) Yields were determined by GC.

2.2 分子筛催化剂催化绿色硝化

2.2.1 液体酸硝化剂

Kwok 等^[6]考察了一系列硅铝比不同的 H-ZSM-5

分子筛催化硝酸丙酯硝化甲苯的区域选择性。高的硅铝比对提高对位选择性有利,当硅铝比为1000时,最好的邻对比例为0.05,异构体的产率为54%。H-ZSM-5分子筛的孔径为5.1~5.6 Å,甲苯为圆柱体,其动力学直径约为5.25 Å,因此只能以图1方式进入分子筛孔道内。



图1 甲苯分子进入分子筛孔道^[6]

Fig. 1 Toluene molecule entering H-ZSM-5 channel^[6]

作为硝化活性剂 NO_2^+ 来说,只能进攻甲苯的对位,形成 σ -络合物,得到的对位硝化产物的动力学直径约为5.25 Å,容易从孔道内渗出;而另外两种邻间位异构体的动力学直径约为6.7 Å,比催化剂的孔径大的多,无法在孔道内自由运动,因此为催化剂择形性所禁止(见图2)。

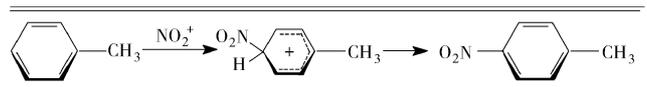


图2 分子筛孔道内甲苯分子的硝化^[6]

Fig. 2 Formation of *p*-nitrotoluene inside H-ZSM-5^[6]

考虑到 ZSM-5 沸石分子筛可用于许多选择性反应,吕春绪小组^[7]探索了其在液相条件下,催化芳香烃化合物硝化反应的选择性。用硝酸和醋酸酐作硝化试剂时,高硅铝比的 ZSM-5 (硅铝比62.6)及其金属离子交换催化剂 MgZSM-5, FeZSM-5 和 LaZSM-5 具有对位选择性,其中 LaZSM-5 的对位催化选择性最高,邻对位比例达1.16。

Smith 等人^[8-9]用等摩尔的硝酸、乙酸酐作硝化剂, β 沸石作催化剂,对苯、烷基苯、卤苯、二取代苯在温和条件下进行一段硝化,异构体的产率为70%~99%以上,对位的比例较高,其中甲苯一段硝化邻对比例为0.23,氟苯为0.06。反应过程中唯一的副产物乙酸可以通过蒸馏与硝化产物分离,催化剂能够回收。当用硝酸、三氟乙酸酐、H β 沸石组成的具有高催化活性的硝化体系对硝基苯、苯腈、苯甲酸、对硝基甲苯等不活泼的芳香族化合物进行硝化得到间位硝化产物时,异构体的产率为54%~86%。对氟苯、氯苯、溴苯等卤代芳烃硝化得到邻对位比例分别为0.09,0.18和0.17的一段硝化产物,异构体的产率>99%。当在反应体系中加入醋酸酐时,催化活性有所降低,对不活泼

的氟苯、氯苯、溴苯等卤代芳烃可进行温和、定量地硝化,反应的对位选择性有所提高,邻对位比例分别为0.01,0.08和0.12,异构体的产率>99%(溴苯为97%)。甲苯的2,4-硝化产物与2,6-硝化产物比例为25,异构体的产率为92%。实验发现,甲苯可分段硝化,三氟乙酸酐在二段硝化时再加入,两种异构体的比例提高至70,产率可达96%。该工艺无论是产率还是选择性都很高,但是三氟乙酸酐价格昂贵而且毒性较大,后处理难度和成本较高,因而只适合小规模的应用,不适于大规模的工业化应用。

Choudary等^[10]报导用低Si/Al比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为22.27)的 β 沸石作催化剂,60%~90%的硝酸作硝化剂,可代替传统的硝-硫混酸工艺对苯、烷基苯、卤苯进行一段硝化。由于硝化体系没有加入乙酸酐、硝酸酰基化合物及硫酸,反应几乎为零排放、无腐蚀且水的需求量较低。

Kantam等^[11]用 β 沸石作催化剂,70%硝酸作硝化剂,对邻二甲苯进行硝化,考察了溶剂、硝酸的滴加速度、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例对硝化反应选择性的影响,结果表明,铝含量的增高,提高了催化剂的酸性位,催化剂的活性也随之增加;催化剂粒子的团聚效应是提高硝化选择性的直接原因;此外,硝酸滴加的速率较慢,便可及时除去生成的水,避免催化剂活性的降低,更加有利于对位选择性硝化。优化条件为, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例为22,以二氯乙烷作溶剂,硝酸的滴加速度为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$,原料转化率为42%,4-位硝化/3-位硝化比值为2.26,均高于ZSM-5分子筛、 Fe^{3+} -Mont、 H^+ -Mont等粘土的催化效果。与传统混酸工艺相比,该催化剂的优越性在于分离简便,零排放,高选择性以及无腐蚀性。最近,他们报道了^[12],硅/铝比为12.5~50的纳米 β 沸石催化邻二甲苯硝化,其催化活性及对位选择性优于一般的 β 沸石。

Bernasconi等^[13]对BEA-型沸石进行水蒸汽、酸浸处理,然后用来催化硝酸硝化甲苯、2-硝基甲苯,发现产物的渗出催化剂孔径的速率在硝化反应中至关重要。蒸汽处理能提高硝化产物渗出速率,有利于提高催化活性;B酸位密度过高降低产物渗出速率,从而降低甲苯硝化的对位选择性以及2-硝基甲苯硝化的活性,但保留适量的酸密度,对催化异相反应十分重要;在该硝化反应中,Lewis酸看上去似乎无关紧要。

2.2.2 氮氧化物硝化剂

氮氧化物硝化剂主要包括 N_2O_5 、 N_2O_4 、 N_2O_3 、 NO_2 等。低氧化态的氮氧化物本身对芳香族化合物几乎没

有硝化能力,需要在一定条件下被活化后才有硝化能力。早期使用的活化剂主要是硫酸和三氟化硼等,近期主要是 O_3 和 O_2 等。

Suzuki^[14]开创的 NO_2/O_3 体系对芳香族化合物的溶液非酸硝化法,一般称为Kyodai硝化,是一种近年来倍受重视的绿色硝化技术。通过改变硝化底物的浓度、催化剂类型等反应条件,可使硝化产物异构体的比例在一定范围内变化,这是经典的硝-硫混酸工艺无法相比的。

吕早生等^[15]用Raman光谱法研究了Kyodai硝化的宏观动力学,反应体系中未发现硝酰阳离子,说明 $\text{N}_2\text{O}_4/\text{O}_3$ 硝化芳烃不是硝酰阳离子的亲电取代历程(见图3)。

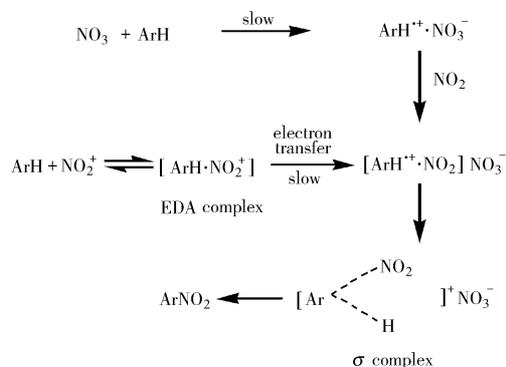


图3 Kyodai硝化机理^[15]

Fig. 3 Mechanism of Kyodai nitration^[15]

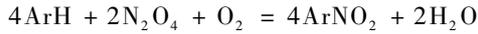
用该体系硝化苯和甲苯时,反应速率对苯和甲苯的浓度为0级、对 N_2O_4 为0.5级;硝化氟苯时,反应速率对氟苯为1级、对 N_2O_4 为0级。通过竞争实验测定出 $\text{N}_2\text{O}_4/\text{O}_3$ 硝化芳烃的Hamett方程:

$$\log fsP = -7.26\sigma_p^+ - 0.125$$

反应常数 k 为-7.26,与硝-硫混酸硝化芳香族混合物的反应常数相近,说明这两种硝化反应过程中决定异构体分布的过渡态具有相似的结构,即电子转移络合物 $[\text{ArH}^+\cdot\text{NO}_2]\text{NO}_3^-$ 结构。

由于臭氧来源主要是通过氧气在高压电弧放电激发产生,大规模生产需要昂贵的臭氧生产设备和消耗大量电能。进一步研究发现,由于臭氧本身是一种较强的氧化剂,因此Kyodai硝化的同时,伴有相当比例的氧化副产物。为了简化硝化反应,减少氧气转化为臭氧的成本和能耗,以利于实现工业化,正逐步探索用氧气代替臭氧的研究。

Smith等^[16-17]以H β -沸石、HY-沸石作催化剂,空气或氧气代替臭氧对苯、甲苯、卤代苯进行Kyodai硝化。



用空气代替臭氧,在密闭容器里于室温下搅拌 14 h,硝化产率为 76%~97%,*p/o* 值为 0.9~10.1。用氧气代替臭氧反应体系无需密闭,硝化产率为 50%~95%,*p/o* 值为 0.9~13.3。改进 Kyodai 硝化机理如图 4。

Peng 等^[18-19]用蒙脱土 K10、HZSM-5、HBET-25 沸石分子筛作催化剂,对甲苯、氯苯进行 Kyodai 硝化,得到二段硝化产物,前者 2,4-位与 2,6-位异构体比例为 30,后者可达 48。

Lee 等人^[20]以沸石、硅胶、改性粘土等一系列的无机多孔氧化物作催化剂,在 0.3~0.8 MPa 的压力下进行该反应,发现反应速率、原料转化率、对位选择性均有提高。

蔡春等^[21]用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ZSM-5 分子筛等作催化剂, $\text{NO}_2\text{-O}_2$ 体系硝化甲苯,结果表明,催化剂的表面酸性和氧气的压力对反应有很大影响。以 ZSM-5 分子筛为催化剂具有更好的选择性,控制氧气的压力为 0.8 MPa,先室温后于 45 °C 反应,硝基甲苯的产率可达 90% 以上,对位的比例提高至 46%。郭灿雄等人^[22]的结果表明 H β -沸石的活性和对位选择性优于 ZSM-5 沸石。Eierman 等在反应体系中加入少量的水,反应转化率有所提高^[23]。

N_2O_5 作硝化剂是新型绿色硝化技术,这方面工作国外开展较早。与工艺上的硝-硫混酸硝化剂相比具有如下优点:反应基本不发热,温度易控制;无需废

酸处理;产物分离简单,只需蒸出溶剂即可;对多官能团反应物,硝化选择性高;无氧化等副反应发生;硝化产率较高,一般为 80%~99%。

Qian 等^[24]用 HZSM-5 分子筛作催化剂, N_2O_5 作硝化剂代替传统的硝-硫混酸工艺,考察了反应温度、反应时间、催化剂用量及其硅/铝比对甲苯硝化的影响。在优化的工艺条件下,硝化产率为 62%,其中对位选择性为 79%,邻对位比例为 0.25。原子经济高,无副产物生成,环境友好。

有趣的是,用 N_2O_5 /硝酸作硝化剂,硝化反应选择性差;而用 N_2O_5 /有机溶剂(如卤代烃等)作硝化剂时,反应选择性很高。因此, N_2O_5 /硝酸和 N_2O_5 /有机溶剂是两种优势互补的硝化体系。前者是硝化能力等同于硝-硫混酸的强硝化体系,消除了废酸的污染,且反应可在低温下进行,适用于芳香族化合物的硝化和芳香族 N-酰基母体化合物的硝解,生成硝胺。该体系常用来制备高能量密度化合物。后者是一种温和的硝化体系,特别适用于选择性硝化或对酸、水敏感的底物进行硝化。

N_2O_5 作硝化剂需要解决的主要问题是 N_2O_5 来源,目前英、美等国已开发成功生产能力为 5 t/h 的电解槽,有望实现廉价、方便、规模化地生产 N_2O_5 。

2.3 金属氧化物催化剂催化绿色硝化

金属氧化物因其特殊的晶相结构和表面特性而具有催化性能。Molcszak 等^[25]将 TiO_2 、 WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 及 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 负载于 SiO_2 上制成复合型金属氧化物催化剂,用于甲苯的硝酸硝化,表现出较高的催化活性,硝化产率均在 90% 以上,并且显示出较强的区域选择性。Mathew 则报道一系列(1 mol%~20 mol%) MoO_3 负载于 SiO_2 上催化 70% 硝酸硝化丙苯,得到 62% 的最高转化率和 68% 的对位选择性^[26]。

程广斌等^[27-29]制备了一系列金属氧化物,考察了对芳香族化合物区域选择性的催化性能。其中 H_2SO_4 浸渍/ ZrO_2 催化剂经 500 °C 焙烧,于室温下催化氯苯一段硝化的邻对位异构体的质量比达 0.23,产率 55.5%。对钨钼原子比不同的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂,在醋酐存在下,600 °C 焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ (0.15) 表现出最高的活性,因为所含四方相 ZrO_2 最多,表面积最大。催化硝酸一段硝化氯苯,邻对位异构体的质量比为 0.3,产率达 55.8%,催化剂制备和分离容易,可再生利用。对于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 型催化剂,当钨钼原子比为 1:2 时,氯苯一段硝化产物中邻对位异构体的质量比达 0.29,较硝-硫混酸的 0.57 显著降低,产率为 70.2%,催化剂可以循环使用。

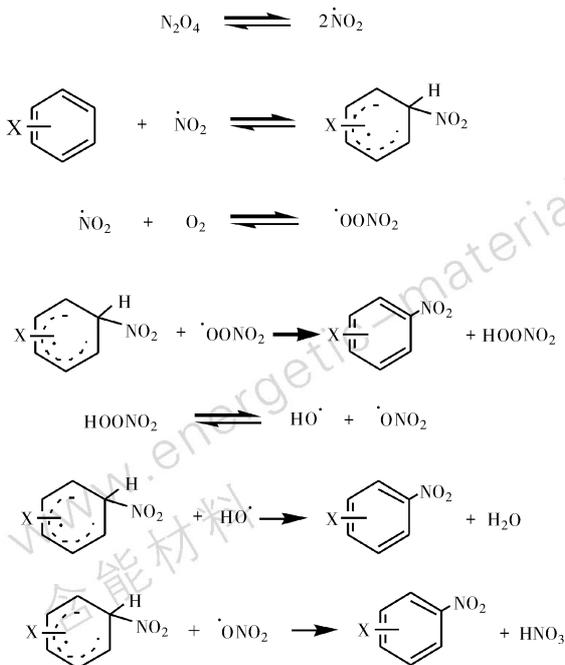


图 4 $\text{N}_2\text{O}_4/\text{O}_2$ 体系的硝化机理^[16]

Fig. 4 Mechanism of nitration with $\text{N}_2\text{O}_4/\text{O}_2$ ^[16]

刘丽荣等^[30]制备了 ZrO_2/SO_4^{2-} 、 TiO_2/SO_4^{2-} 和一系列不同 Zr/Ti 原子数比的 ZrO_2-TiO_2/SO_4^{2-} 复合型金属氧化物催化剂,通过气相色谱研究了 Zr/Ti 原子数比、催化剂的焙烧温度、硝化反应时间、温度及催化剂的重复使用性能对甲苯硝化区域选择性的影响。结果表明,在醋酐存在下,经 500 °C 焙烧 3 h 的 Zr/Ti 原子数比为 1 : 1 的催化剂,对甲苯表现出了强的区域选择性,甲苯硝化产物邻对位比例达 0.90,比常规的硝-硫混酸工艺的 1.67 显著降低,硝化产率可达 92.9%,该催化剂容易制备和分离,可再生和循环使用 5 次,催化活性基本不变,是一种具有应用前景的绿色硝化反应催化剂。

2.4 杂多酸催化剂催化绿色硝化

程广斌等^[31]用 200 °C 焙烧 1.5 h 得到的 Keggin 型杂多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 为催化剂,以浓硝酸和醋酐为硝化剂,在 40 °C 进行甲苯硝化,反应 30 min 完成。结果表明该催化剂有良好的对位选择性,邻对位产物比为 1.33,硝化产率为 86.5%,高于在 CCl_4 溶剂中 76.3% 的产率。

韩岩涛等^[32]采用等体积浸渍法制备了负载型磷钨杂多酸催化剂,考察了 SiO_2 、活性炭、5A 分子筛、 $\gamma-Al_2O_3$ 等载体对其催化性能的影响,以及催化剂的重复使用效果。结果表明, SiO_2 负载的磷钨杂多酸催化剂具有较好的催化活性,反应条件为 $V(\text{苯})/V(\text{硝酸}) = 1 : 3$ (摩尔比为 1 : 3.5),反应温度 75 °C,反应时间 3 h,负载催化剂用量占总反应原料质量 2%,硝基苯的产率为 60.6%。催化剂可以重复使用 3 次,由 XRD 分析表明,重复使用 4 次后催化剂活性组分流失严重。

3 液体酸/硝酸盐体系的液相绿色硝化反应

Menke^[33]首先将金属硝酸盐溶于醋酸-醋酐中对芳烃进行硝化。此后,作为一种新的硝化剂,金属硝酸盐开始受到人们的关注。该类催化剂对非常活泼的底物及对酸较为敏感的化合物的硝化往往具有独到之处。吕春绪研究了金属硝酸盐-醋酐体系的红外光谱和 Ramman 光谱,证实了该体系中的活化硝化剂为乙酰硝酸酯和硝酰阳离子,并发现 Menke 条件下硝化反应中醋酐的脱水作用与活化硝化剂的形成是同时进行的^[34]。

Selvam 等^[35]用 $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 和 85% 的硫酸作硝化剂,丙酮为溶剂,室温硝化苯酚及一系列的取代酚,得到 80% ~ 100% 的一段硝化产物,邻对位的比例为 40 : 60。同时, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $VO(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ 等可作硝化剂^[36-41]。此外,在过渡金属硝酸盐和催化

量的对甲基苯磺酸的作用下,取代酚类化合物可得到 50% ~ 85% 的邻位一段硝化产物^[42]。

一些研究者^[43]将硝酸盐负载于粘土、K10 蒙脱土等一些载体上制成有效的载体硝酸盐硝化剂,对芳烃的硝化具有一定的区域选择性。也有将硫酸负载在 SiO_2 上定量硝化甲苯,但催化剂对水敏感,重复使用对位选择性下降。

除了金属阳离子,铵阳离子硝酸盐也可作硝化剂。Ramana 发现^[44]在 85% 硫酸中硝酸胍可以对芳香环上带有供电子、吸电子、强吸电子基团的芳香化合物以及杂环化合物进行一段硝化,产率较高,反应条件温和、操作简便且没有二段硝化产物或多硝化产物。Shackelford 等^[45]报道用四甲基硝酸铵作硝化剂进行绿色硝化。

Laszlo^[46]指出,硝酸盐硝化的机理仍然是芳烃自由基阳离子捕获 NO_2^+ 而形成 Wheland 中间体的过程。该工艺具有废酸排放少、腐蚀性小、产物易于分离等优点,但载体硝酸盐对甲苯的硝化存在反应时间过长,催化剂再生困难等问题,许多研究者对其工业化前景并未看好。

4 固体酸催化气相绿色硝化反应

4.1 分子筛催化剂催化绿色硝化

刘洪峰等^[47]用分子筛负载硫酸 $H_2SO_4/MCM-41$ 为催化剂,60% ~ 70% 的稀硝酸为硝化剂进行苯的气相硝化反应。实验发现,单纯的分子筛催化效果不佳,苯气相硝化的转化率和产率都很低,随着硫酸负载量的增加,硝化转化率直线上升,但硫酸负载量对硝基苯的选择性影响不大。在苯与硝酸摩尔比为 2.5, MCM-41 上硫酸负载量为 20%,反应温度 150 ~ 160 °C,空速 3279 h^{-1} 条件下,一段硝化产率大于 99%。其它条件不变,提高空速到 5700 h^{-1} 时,一段产率达 91.2%,连续反应 240 h,催化剂活性没有明显下降。

Bertea 等^[48]报导了 ZSM-5、丝光沸石、Y 沸石和改性的 Y 沸石作催化剂,可有效催化硝酸与苯气相硝化反应。

4.2 杂多酸催化剂催化绿色硝化

陈景林等^[49]将 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载在 SiO_2 、木质活性炭及 $\gamma-Al_2O_3$ 上作催化剂,考察其对硝酸与苯气相硝化反应的催化活性及影响因素。结果表明,负载量为 20% 的载体活性次序为 $SiO_2 > \gamma-Al_2O_3 > 木质活性炭$,是由于碱性载体会使杂多酸酸性减弱及其阴离子部分分解所致。最佳反应条件是苯与硝酸摩尔比为 2 : 1,反应温度 150 ~ 170 °C,15% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 作催化剂,苯的一段硝化产率达 90.6%,且选择性很高,产物中未检测到二段、三段硝化产物。通过对催化剂 ESR

谱的分析发现硝化反应中存在 W^{6+} 还原为 W^{5+} , 硝化过程涉及到自由基的生成; 硝化中会产生积炭, 使用负载型杂多酸盐虽可减少积炭量, 但不能从根本上消除积炭。该工艺可取代浓硫酸作苯硝化制备硝基苯, 不仅可减轻设备腐蚀、减少环境污染, 而且还可以降低废酸处理的费用, 因而具有环保和经济的双重效应。

4.3 金属氧化物催化剂催化绿色硝化

Sato 等^[50-51] 考察含 TiO_2 或 ZrO_2 的混合金属氧化物催化苯的稀硝酸气相硝化反应, 一段硝化产率为 80% ~ 90%, 在 480 h 的物料流中, 空时收率 (STY) 仍达 0.6 g/(g_{cat}·h)。硝化活性与酸的量有关, B-酸的酸性决定了催化剂的活性, 在 140 ~ 160 °C 反应温度下, 酸强度 $H_0 > -3.0$ 是形成硝酰阳离子的必要条件。反应速率与苯和硝酸呈一级关系。

Brei 等^[52] 用聚乙烯醇为模板制备了比表面积为 200 ~ 300 m² · g⁻¹ 的中孔材料 WO_3/ZrO_2 超强酸, 用于催化苯的气相硝化。用 70% 的硝酸作硝化剂, 于 170 °C、常压下得到 65% ~ 80% 的硝化产率, 一段硝化的选择性为 99%。硝基苯的空时收率为 0.64 g/(g_{cat}·h), 且与物料流速成正比。研究发现, 催化剂的活性次序为 $WO_3/ZrO_2 > WO_3/TiO_2 > HZSM-5 > SiO_2$, 与其 B-酸位强度次序一致, B-酸位强度 $H_0 > -10$ 是硝酸离解生成硝酰阳离子 NO_2^+ 的必要条件。

5 Lewis 酸催化液相绿色硝化反应

5.1 粘土负载类催化剂催化绿色硝化

质子酸蒙脱土的催化活性不高, 但与高价金属离子进行离子交换后催化活性得以改善。Sato 等用蒙脱土与 Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等高价金属离子进行离子交换得到负载型催化剂, 催化稀硝酸对苯进行一段硝化, 产率 40% ~ 93%, 一段硝化的选择性大于 96%。其催化活性由高到低顺序为 Al^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} , 与其电负性大小成正比, 电负性值越大意味着阳离子对水分子的极化率越大, 其 L 酸的酸性就越强, 同时也说明了该反应为硝酰阳离子的历程。

Shi 等^[53] 包括镧系元素在内的不同的金属离子修饰蒙脱土 KSF 作催化剂, 60% 硝酸为硝化剂, 对酚类化合物进行硝化。结果表明, 催化剂性能稳定, 催化活性高, 回收方便, 可循环使用多次, 是一条环境友好的酚类化合物的清洁硝化工艺。

5.2 分子筛负载类催化剂催化绿色硝化

Sheemol 等^[54] 发现稀土元素与 β 沸石离子交换

后, 可有效催化硝酸硝化邻二甲苯。反应在乙酸酐中进行比在 1,2-二氯乙烷中更好。在镧系元素中, Ce- β 沸石的催化活性最好, 乙酸酐中反应转化率为 86%, 其中对位比例 58% (见表 2), 催化剂容易回收重复使用, 符合经济、环境两方面的要求。

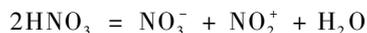
表 2 稀土元素交换沸石催化邻二甲苯硝化反应^[54]

Table 2 Nitration of *o*-xylene with H- β and rare earth cation exchanged zeolites^[54]

catalyst	conversion/%		selectivity/%			
	Ac ₂ O	DCE	<i>p</i> -nitro- <i>o</i> -xylene		<i>o</i> -nitro- <i>o</i> -xylene	
			Ac ₂ O	DCE	Ac ₂ O	DCE
Ce- β	86	61	58	55	31	45
Gd- β	77	43	58	54	33	46
Sm- β	77	40	56	51	29	49
Pr- β	77	53	56	54	34	46
La- β	76	54	57	63	29	37
H- β	74	53	61	60	27	40
Dy- β	70	60	56	61	29	39
Nd- β	67	65	57	55	29	45
Eu- β	76	50	56	60	29	40

5.3 稀土金属盐催化剂催化绿色硝化

三氟甲基磺酸镧系盐 $[Ln(OTf)_3]$ 作为强 Lewis 酸可有效催化芳香族化合物的硝酸硝化, 反应过程中唯一的副产物是水, 通过简单的蒸馏除去溶剂便可实现催化剂的回收利用。Waller 和 Braddock 首次^[55-57] 以该类催化剂催化 69% 的硝酸硝化苯、甲苯、溴苯、联苯、硝基苯、二甲苯、萘等一系列简单的芳香族化合物, 除了硝基苯、二溴苯等钝化的芳烃外, 其余的芳烃得到 75% ~ 95% 的一段硝化产率, 但异构体的比例与传统的工艺相同。研究发现, 稀土催化活性与 Z/r 成正比, 说明镧系金属离子的半径越小, 对硝酸根离子的束缚越强, 促使硝酸离解平衡向右移动, 得到更多的 NO_2^+ , 加快了反应速度。



此外, 他们认为三氟甲基磺酸根具有使硝酸质子化和相转移的双重功效。

李小青等^[58] 考察三氟甲磺酸盐催化等物质的量甲苯与硝酸的反应, 发现 $Zr(OTf)_4$ 和 $Sm(OTf)_3$ 的催化性能最好, 甲苯的转化率分别为 77.1% 和 67.4%, 使用 98% 的硝酸得到定量的转化率。

Shi 等^[59-61] 用全氟烷基磺酸镧系盐作催化剂催化硝酸硝化芳香族化合物, 结果表明, 全氟辛基类的长链全氟烷基磺酸镧系盐 $Ln(OPf)_3$ 比三氟甲磺酸盐的活性高, 其中 $Sc(OPf)_3$ 的效果最好。随后, 他们以该类催

化剂和全氟萘烷等全氟溶剂组成的氟两相催化体系,用硝酸硝化芳香烃得到 50% ~ 60% 的一段硝化产物。

易文斌等^[62-64]以全氟萘烷、全氟己烷、全氟甲苯等为氟溶剂,全氟辛基磺酸镱等稀土盐为催化剂,对甲苯、卤代苯进行氟两相硝化。含有催化剂的氟两相通过简单的相分离可以回收利用,甲苯、氟苯、氯苯、溴苯、碘苯硝化产物异构体的 p/o 值可分别提高至 0.92, 7.20, 2.45, 4.01, 0.91。研究还发现,降低氟两相和有机相的相比以及减少体系中的含水量,有利于提高 p/o 值。在所考察的全氟溶剂和稀土全氟磺酸盐中,全氟辛基磺酸镱和全氟萘烷分别是最好的催化剂和氟溶剂。

全氟烷基磺酰亚胺盐是一种新型的 Lewis 酸催化剂,比对应全氟磺酸金属盐 Lewis 酸性要强。袁余斌等^[64]将其作为催化剂,用于催化芳香族化合物与等摩尔 65% 硝酸的硝化反应。结果表明该催化剂不仅具有环境友好和原子经济的特点,而且是一类比常规 Lewis 酸更有效的芳香族化合物硝化反应的催化剂。

也有研究人员认为全氟溶剂与普通溶剂相比太过昂贵不适合规模化生产,且存在可导致全球变暖的潜在威胁,不利于环境保护。Parac-Vogt 等^[66-67]用对硝基苯磺酸(Nos)、苯磺酸(BSA)、对甲苯磺酸(Tos)、萘磺酸(NSA)盐代替三氟甲基磺酸盐作甲苯硝化的催化剂,研究表明,尽管苯磺酸的酸性比三氟甲磺酸弱 10^6 倍,其镧系(III)盐仍是强的 Lewis 酸,其中 $\text{La}(\text{Nos})_3$ 催化苯和甲苯得到 74% ~ 98% 以上的一段硝化产物; $\text{Yb}(\text{BSA})_3$ 和 $\text{Yb}(\text{NSA})_3$ 在 5 h 内可将甲苯定量地转化为硝基苯,经 ^1H NMR 分析,催化剂反应前后结构未变。硝化产物异构体的比例为 52 : 6 : 42, 与硝酰阳离子亲电取代的反应结果一致。硝酰阳离子 NO_2^+ 的形成机理见图 5。

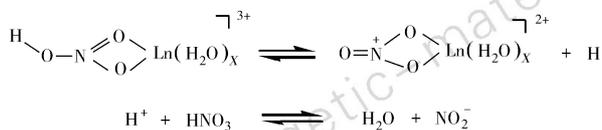


图 5 硝酰阳离子 NO_2^+ 的形成机理^[67]

Fig. 5 Proposed mechanism for the formation of nitroniumion NO_2^+ ^[67]

6 离子液体中液相绿色硝化反应

6.1 咪唑阳离子型离子液体催化硝化反应

Laali 等^[68]首次报道在 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{TFAA}$, 硝酸异戊酯/ $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$, 硝酸异戊酯/ TfOH , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TFAA}$, $\text{AgNO}_3/\text{Tf}_2\text{O}$ 等硝化体系中,1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺

酸、三氟乙酸、硝酸盐的离子液体作为溶剂在芳香烃亲电硝化反应中的应用。结果表明, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{TFAA}$ 与三氟乙酸、硝酸咪唑盐,硝酸异戊酯/ $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ 、硝酸异戊酯/ TfOH 与三氟甲磺酸咪唑盐组成的硝化体系无论是催化活性还是循环使用性都不错,产物的分离也较方便。

Martin 等人^[69]在 2004 年公布的芳香族硝化反应的专利中,使用 68% 的硝酸作为硝化剂,使用酸性咪唑阳离子型离子液体进行芳香族化合物的硝化,其唯一副产物为稀硝酸,可以将其浓缩并循环使用。在疏水性离子液体中,苯的硝化顺利进行,得到近乎定量产率的一段硝化产物。氯苯的硝化比苯要慢得多,但产率也达 97%,邻/对位比例为 0.33。对照试验结果表明,没有离子液体的存在,产率降低到 67%。定量的二段硝化通过与 100% 硝酸的长时间加热实现。

研究认为硝化反应成功的离子液体范围限于阴离子的酸形式强于硝酸或者至少与硝酸一样强的范围。这有利于自电离(HNO_3 被 HNO_3 质子化),而不是离子液体阴离子的质子化。然后,质子化的硝酸 $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+$ 能释放出水,形成硝化物种 $[\text{NO}_2]^+$ (见图 6)。

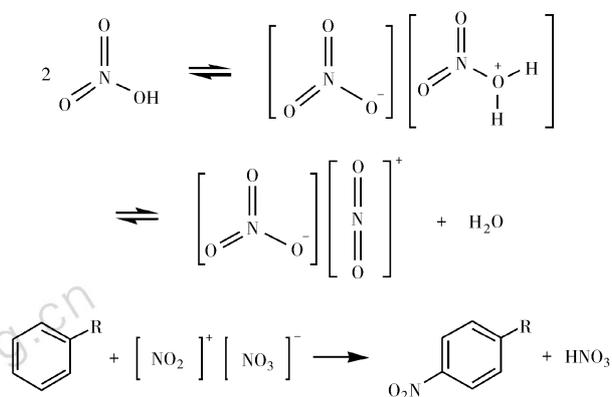


图 6 离子液体中芳香族硝化机理^[69]

Fig. 6 Proposed mechanism for the nitration of aromatic compounds in ionic liquid^[69]

Smith 等^[70]选用三种中性离子液体 ($[\text{bmim}]\text{BF}_4$, IL1; $[\text{bmim}]\text{PF}_6$, IL2; $[\text{bdmim}]\text{BF}_4$, IL3), 在 HNO_3/Ac_2 混合体系中进行硝化反应。在氟苯的硝化反应中,在 IL1 和 IL2 中反应后硝化的产率分别为 17% 和 33%, 并且对邻比均达到 13。虽然产率较低但其对位选择性明显比在 CCl_4 中反应高。在其它底物的反应中,使用三种离子液体体系催化比使用 CCl_4 反应速度明显快,分析认为可能是由于硝化试剂在离子液体中具有更好的溶解能力。

6.2 吡啶阳离子型离子液体催化硝化反应

Lancaster 等^[71]研究了芳族硝化离子液体阳离子的选择,采用 $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ 在离子液体中对包括氯苯和溴苯在内的一系列芳族化合物进行硝化。结果表明在 $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ 中使用吡啶阳离子型离子液体 $[\text{bmpy}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ 对甲苯进行硝化,此离子液体不适合硝化的倾向,尽管其对位硝化选择比其它体系明显稍高,但总体来讲对位选择还是相当接近的。而在分析各种体系中硝基甲苯产率时发现,由低到高依次为 $[\text{bmim}]^+$, $[\text{bm2im}]^+$, $[\text{bmpy}]^+$ 型离子液体。在不易硝化底物的研究中,离子液体体现出了较大的影响,二氯甲烷下硝基溴苯的产率较低,而同等条件下在 $[\text{bmpy}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ 中产率可达 63%。氯苯的结果类似,二氯甲烷下产率较低,在 $[\text{bmpy}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ 中产率可达 50%,体现了吡啶阳离子型离子液体在此类硝化反应中良好的催化能力。

6.3 其他类型离子液体催化硝化反应

乔昆等^[72]用改性硅胶作载体,将酸性离子液体固载化后作催化剂进行硝化研究。结果表明,采用此类固载化的催化剂能取得较强的催化能力,甚至体现了比单纯离子液体更高的活性,而且异构体的对位选择性较传统的硝/硫酸工艺明显提高(见表 3)。此外,此方法在产物分离、催化剂回收利用方面具有明显优势,尤其提供了在工业上进行连续生产的能力。

Rajagopal 等人^[73]在进行苯酚的对位选择性硝化时,研究了采用超声促进离子液体体系的方法。以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为硝化剂,在均一的离子液体体系中,用超声促进底物的硝化,在较短的时间内达到了高达 85%

表 3 催化量离子液体催化芳香烃硝化反应^[72]

Table 3 Nitration of aromatics with catalytic quantities of ionic liquids (IL)^{[72] 1)}

compounds	catalyst	conv. / %	product distribution		
			ortho	meta	para
C_6H_6	ILa	49.3	No ²⁾		
C_6H_6	ILa/SG	62.8	No		
C_6H_6	ILb	47.5	No		
C_6H_6	ILb/SG	61.6	No		
C_6H_6	ILb/SG	58.3 ³⁾	No		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	ILb/SG	85.8	33.7	5.8	60.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	ILb/SG	10.4	42.7	1.2	56.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	ILb/SG	22.2	45.8	trace	54.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	ILb/SG	<1	No		

Note: 1) reaction temperature is 80 °C, mole ration of aromatic compound/nitric acid is 1.3, mole ratio of aromatic compound/ionic liquid is 20; 2) No isomer was detected; 3) result was obtained after three times recycle.

的对位选择性。此方法对反应产率具有明显的促进作用,同时相较于无超声的离子液体体系,它体现了对位的高选择性。

我们考察了功能化室温离子液体 $[\text{MIMPS}][\text{HSO}_4]$ 催化 68% 质量分数的硝酸对甲苯的绿色硝化,一硝化产率为 70.4%,选择性 100%,邻对位比例为 1.43。反应结束产物与催化体系分层,通过简单的倾析可实现产物的分离,催化剂能够循环使用^[74]。

7 结 论

新型的绿色硝化技术在替代硫酸以减少腐蚀和三废排放、催化剂的回收及循环利用等方面都取得了一定的成果。但是,这些工艺还存在较多缺陷,工业化推广应用面临如何解决功能、成本和绿色三者关系的问题。因此,目前工业上芳香烃的硝化仍以传统的硝/硫酸混酸工艺为主。

在众多的绿色硝化技术中,以改性沸石分子筛为催化剂,以氮氧化物为硝化剂对芳香烃化合物进行区域选择性硝化的方法具有节约能源及原材料等特点,反应过程无废酸、废水产生,基本不腐蚀设备,环境友好。用氮氧化物直接进行硝化,减少了氮氧化物制备硝酸的步骤,同时硝化反应的转化率大幅度提高,几乎能以化学计量关系转化,硝化产物区域选择性好,可高度实现原子经济性,具有重大的环境和经济的双重意义。该工艺符合绿色化学的发展方向,具有很好的工业化应用前景。

参考文献:

- [1] 吕春绪. 硝化理论[M]. 南京: 江苏教育出版社, 1993. Lü Chun-xu. Nitration Theory [M]. Nanjing: Jiangsu Education Press, 1993.
- [2] Gigante B, Prazeres A, Marcelo-Curto M. Mild and selective nitration by claycop[J]. *J Org Chem*, 1995, 60: 3445 - 3447.
- [3] 程广斌, 吕春绪, 彭新华. TiO_2 -柱撑粘土催化剂上氯苯的选择性硝化[J]. 精细化工, 2001, 18(7): 426 - 428. CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu, PENG Xin-hua. Regioselective nitration of chlorobenzene with nitric acid on TiO_2 -pillared clay catalysts [J]. *Fine Chem*, 2001, 18(7): 426 - 428.
- [4] 吕春绪, 彭新华. 酸性皂土催化剂上硝酸对烷基苯的区域选择性硝化[J]. 南京理工大学学报, 2000, 24(3): 207 - 209. Lü Chun-xu, PENG Xin-hua. Regioselective nitration of alkylbenzenes on acidic bentonite catalysts by the use of nitric acid [J]. *J Nanjing Uni Sci & Tech*, 2000, 24(3): 207 - 209.
- [5] 彭新华, 吕春绪. 皂土催化剂上芳烃的硝酸酯硝化反应的区域选择性研究[J]. 有机化学, 2000, 20(4): 570 - 573. PENG Xin-hua, Lü Chun-xu. Regioselectivity of aromatic nitration with alkyl nitrates in the presence of acid-treated bentonite catalysts

- [J]. *Chin J Org Chem*, 2000, 20(4): 570 - 573.
- [6] Kwok T J, Jayasuriya K. Application of H-ZSM-5 zeolite for regioselective mononitration of toluene[J]. *J Org Chem*, 1994, 59: 4939 - 4942.
- [7] 彭新华, 吕春绪. ZSM-5 催化剂上甲苯硝酸硝化的区域选择性[J]. *精细化工*, 2000, 17(1): 17 - 18.
- PENG Xin-hua, Lü Chun-xu. Regioselectivities of toluene nitration with nitric acid on ZSM-5 catalysts[J]. *Fine Chem*, 2000, 17(1): 17 - 18.
- [8] Smith K, Musson A, DeBoos G A. A novel method for the nitration of simple aromatic compounds[J]. *J Org Chem*, 1998, 63: 8448 - 8454.
- [9] Smith K, Gibbins T, Millar R W, et al. A novel method for the nitration of deactivated aromatic compounds[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 2000, 1: 2753 - 2758.
- [10] Choudary B M, Sateesh M, Kantam M L, et al. Selective nitration of aromatic compounds by solid acid catalysts[J]. *Chem Commun*, 2000, 25 - 26.
- [11] Kantam M L, Choudary B M, Kumar N S, et al. Beta zeolite: An efficient and eco-friendly catalyst for the nitration of *o*-xylene with high regioselectivity in liquid phase[J]. *J Mole Catal A: Chemical Chem*, 2005, 67 - 70.
- [12] Kantam M L, Rao B P C, Choudary B M. Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in supercritical fluids, characterization and catalytic activity[J]. *J Mole Catal A: Chemical Chem*, 2006, 252: 76 - 84.
- [13] Bernasconi S, Pirngruber G D, Prins R. Influence of the properties of zeolite BEA on its performance in the nitration of toluene and nitrotoluene[J]. *J Catalysis*, 2004, (224): 297 - 303.
- [14] Suzuki H, Murashima T, Kozai I. Ortho enhancement in the ozone-mediated nitration of aromatic carbonyl compounds with nitrogen dioxide[J]. *Chem Lett*, 1993, 1421 - 1424.
- [15] 吕早生, 王晓燕, 吕春绪. N_2O_4/O_3 硝化芳烃反应的宏观动力学研究[J]. *火炸药学报*, 2004, 27(3): 66 - 69.
- Lü Zao-sheng, Wang Xiao-yan, Lü Chun-xu. Macro-kinetics study of oxone-mediated nitration reaction of aromatic compounds with nitrogen tetroxides[J]. *Chin J Explo & Propel*, 2004, 27(3): 66 - 69.
- [16] Smith K, Almeer S, Black S J. Regioselective mononitration of aromatic compounds by zeolite/dinitrogen tetroxide/air in a solvent-free system[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 2001, 2748 - 2749.
- [17] Smith K, Almeer S, Black S J. Para-selective nitration of halogenobenzenes using a nitrogen dioxide-oxygen-zeolite system[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 2000, 1571 - 1572.
- [18] Peng X H, Suzuki H, Lv C X. Zeolite-assisted nitration of neat toluene and chlorobenzene with a nitrogen dioxide/molecular oxygen system. Remarkable enhancement of para-selectivity[J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42(26): 4357 - 4359.
- [19] Peng X H, Suzuki H. Regioselective double Kyodai nitration of toluene and chlorobenzene over zeolites. High preference for the 2,4-dinitro isomer at the second nitration stage[J]. *Organic Lett*, 2001, 3(22): 3431 - 3434.
- [20] Lee B S, Chung K H, Lee Y S, et al. Process for nitration of aromatic compounds using non-acid type nitration process[P]. US 6291726, 2002.
- [21] 蔡春, 吕春绪. NO_2-O_2 对甲苯硝化反应的影响[J]. *火炸药学报*, 2003, (1): 1 - 3.
- CAI Chun, Lü Chun-xu. Nitration of toluene with NO_2-O_2 system[J]. *Chin J Explo & Propel*, 2003, (1): 1 - 3.
- [22] 郭灿雄, 雏纯丹, 张强. β 沸石对 NO_2 选择性硝化甲苯的催化性能[J]. *北京化工大学学报*, 2004, 31(6): 74 - 78.
- GUO Can-xiong, CHU Chun-dan, ZHANG Qiang. Catalytic para-selective nitration of toluene with NO_2 over zeolite beta[J]. *J Beijing Uni Chem Tech*, 2004, 31(6): 74 - 78.
- [23] Eiermann M E. US 6362381, 2002.
- [24] Qian H, Lü Chun-xu, YE Z W. HZSM-5 assisted nitration of toluene with dinitrogen pentoxide[C] // The 2nd international seminar on industrial explosive materials. Nanjing University of Sci & Tech, 2006.
- [25] Molczak T, Jacniacki J, Zawadzki J. Nitration of aromatic compounds on solid catalysts[J]. *Synth Commun*, 2001, 319(2): 173 - 181.
- [26] Mathew S M, Biradar A V, Umbarkar S B, et al. Regioselective nitration of cumene to 4-nitro cumene using nitric acid over solid acid catalyst[J]. *Catal Commun*, 2006, 7: 394 - 398.
- [27] 程广斌, 吕春绪. 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. Regioselective nitration of chlorobenzene with nitric acid on SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysts[J]. *Chin J Explo & Propel*, 2002, 1: 61 - 63.
- [28] 程广斌, 吕春绪. SO_4^{2-}/WO_3-ZrO_2 催化剂上硝基氯苯的区域选择性合成研究[J]. *含能材料*, 2002, 10(4): 168 - 170.
- CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu. Study on regioselective synthesis of mononitrochlorobenzene on SO_4^{2-}/WO_3-ZrO_2 catalysts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 168 - 170.
- [29] 程广斌, 吕春绪, 彭新华. 一硝基氯苯的区域选择性合成研究 (I) 硝酸硝化[J]. *应用化学*, 2002, 19(3): 271 - 275.
- CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu, PENG Xin-hua. Regioselective synthesis of mononitrochlorobenzene (I) nitration with nitric acid[J]. *Chin J Appl Chem*, 2002, 19(3): 271 - 275.
- [30] 刘丽荣, 吕春绪, 李霞. 固体超强酸 ZrO_2-TiO_2/SO_4^{2-} 催化下甲苯的区域选择性硝化[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(2): 1 - 3.
- LIU Li-rong, Lü Chun-xu, LI Xia. Regioselective nitration of toluene with nitric acid in the presence of solid super strong acid ZrO_2-TiO_2/SO_4^{2-} catalysts[J]. *Chin J Explo & Propel*, 2006, 29(2): 1 - 3.
- [31] 程广斌, 待春明, 彭新华, 等. 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, DAI Chun-ming, 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.
- [32] 韩岩涛, 赵新强, 刘择收, 等. 负载型杂多酸催化苯硝化反应研究[J]. *精细石油化工*, 2005, 5: 1 - 4.
- HAN Yan-tao, ZHAO Xin-qiang, LIU Ze-shou, et al. Study on nitration of benzene to nitrobenzene over supported heteropolyacid catalyst[J]. *Specia Petrochem*, 2005, 5: 1 - 4.
- [33] John M M, Stifun M, Rachel P, et al. Improved nitration using metal nitrate-sulfuric acid systems[J]. *Tetrahedron*, 2000, 56: 8019 - 8024.
- [34] 吕春绪, 彭新华. 交联柱撑皂土催化剂上甲苯的硝酸选择性硝化

- [J]. 火炸药学报, 2001, (1): 11 - 12.
- Lü Chun-xu, PENG Xin-hua. Selective nitration of toluene with nitric acid on the cross - linked pillared bentonite catalysts [J]. *Chin J Explo & Propel*, 2001, (1): 11 - 12.
- [35] Selvam J J P, Suresh V, Rajesh V, et al. Highly efficient nitration of phenolic compounds by zirconyl nitrate [J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 2507 - 2509.
- [36] Sun H B, Hua R, Yin Y. Highly efficient nitration of phenolic compounds in solid phase or solution using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as nitrating reagent [J]. *J Org Chem*, 2005, 70: 9071 - 9073.
- [37] Dove M F, Manz B, Montgomery J, et al. Vanadium (V) oxytrinitrate, $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$. A powerful reagent for the nitration of aromatic compounds at room temperature under non-acidic conditions [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 1998, 1: 1589 - 1590.
- [38] Rajagopal R, Srinivasan K V. Regio-selective mono nitration of phenols with ferric nitrate in room temperature ionic liquid [J]. *Synth Commun*, 2003, 33: 961 - 966.
- [39] Iranpoor N, Firouzabadi H, Zolfigol M A. Dinitrogen tetroxide copper nitrate complex $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4]$ as a new nitrosating agent for catalytic coupling of Thiols via Thionitrite [J]. *Synth Commun*, 1998, 28: 367 - 375.
- [40] Zolfigol M A, Ghaemi E, Madrakian E. Trichloroisocyanuric acid/ NaNO_2 as a novel heterogeneous system for the selective mononitration of phenols under mild conditions [J]. *Synlett*, 2003. 191 - 194.
- [41] Bose A K, Ganguly S N, Manhas M S. Microwave promoted rapid nitration of phenolic compounds with calcium nitrate [J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 1885 - 1888.
- [42] Anuradha V, Srinivas P V, Aparna P, et al. *p*-Toluenesulfonic acid catalyzed regiospecific nitration of phenols with metal nitrates [J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 4933 - 4935.
- [43] Kogelbauer A, Vassena D, Prins R, et al. Solid acids as substitutes for sulfuric acid in the liquid phase nitration of toluene to nitrotoluene and dinitrotoluene [J]. *Catal Today*, 2000, 55(22): 151 - 160.
- [44] Ramana M M V, Malik S S, Parihar J A. Guanidinium nitrate: A novel reagent for aryl nitrations [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45: 8681 - 8683.
- [45] Shackelford S A, Anderson M B, Christie L C, et al. Electrophilic tetraalkylammonium nitrate nitration. II. Improved anhydrous aromatic and heteroaromatic mononitration with tetramethylammonium nitrate and triflic anhydride, including selected microwave examples [J]. *J Org Chem*, 2003, 68: 267 - 275.
- [46] Laszlo P, Vandormael J. Regioselective nitration of aromatic hydrocarbons by metallic nitrates on the K10 montmorillonite under Menke conditions [J]. 1988, 11: 1843 - 1846.
- [47] 刘洪峰, 周刚, 吕连海, 等. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MCM-41}$ 上苯的气相硝化反应 [J]. 石油化工, 2003, 32(2): 108 - 111.
- LIU Hong-feng, ZHOU Peng, Lü Lian-hai, et al. Vapor-phase nitration of benzene to nitrobenzene on $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MCM-41}$ [J]. *Petrochem Tech*, 2003, 32(2): 108 - 111.
- [48] Berteau L, Kenwenhoven H W, Prins R. Vapour-phase nitration of benzene over modified mordenite catalysts [J]. *Appl Catal A*, 1995, 129(2): 229 - 250.
- [49] 陈景林, 林青松, 蒋山, 等. 气相硝化制备硝基苯的研究 [J]. 分子催化, 2001, 15(2): 119 - 123.
- CHEN Jing-lin, LIN Qing-song, JIANG Shan, et al. Vapor phase nitration of benzene to nitrobenzene over heteropoly acid and their salts [J]. *J Mol Cat China*, 2001, 15(2): 119 - 123.
- [50] Sato H, Hirose K, Nagai K, et al. Vapor phase nitration of benzene over solid acid catalysts: II. Nitration with nitric acid (1); montmorillonite and mixed metal oxide catalysts [J]. *Appl Catal A*, 1998, 175: 201 - 207.
- [51] Sato H, Nagai K, Yoshioka H. Vapor phase nitration of benzene over solid acid catalysts IV. Nitration with nitric acid (3); supported sulfuric acid catalyst with co-feeding of a trace amount of sulfuric acid [J]. *Appl Catal A*, 1999, 180: 359 - 366.
- [52] Brei V V, Prudius S W, Mlezhyk O V. Vapour-phase nitration of benzene over superacid WO_3/ZrO_2 catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2003, 239: 11 - 16.
- [53] Yin W P, Shi M. Nitration of phenolic compounds by metal-modified montmorillonite KSF [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61: 10861 - 10867.
- [54] Sheemol V N, Tyagi B, Jasra R V. Nitration of *o*-xylene over rare earth cations exchanged zeolite- β with nitric acid and acetic anhydride [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 252: 194 - 201.
- [55] Waller F J, Barrett A G M, Braddock D C, et al. Lanthanide(III) triflates as recyclable catalysts for atom economic aromatic nitration [J]. *Chem Commun*, 1997. 613 - 614.
- [56] Waller F J, Barrett A G M, Braddock D C, et al. Lanthanide(III) and Group IV metal triflate catalysed electrophilic nitration: Nitrate capture and the role of the metal centre [J]. *Chem Soc, Perkin Trans*, 1999, 1: 867 - 871.
- [57] Braddock D C. Conjugate additions of heteronucleophiles to enones and alkynoates. A benign by design functionalization of heteroaromatics [J]. *Green Chemistry*, 2001, 4: 26 - 32.
- [58] 李小青, 杜晓华, 徐振元. 三氟甲磺酸盐催化甲苯硝化反应的研究 [J]. 有机化学, 2006, 26(8): 1111 - 1114.
- LI Xiao-qing, DU Xiao-hua, XU Zhen-yuan. Toluene nitration catalyzed by metal triflates [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2006, 26(8): 1111 - 1114.
- [59] Shi M, Cui S C. Perfluorinated rare earth metals catalyzed nitration of aromatic compounds [J]. *J Fluorine Chem*, 2002, 113: 207 - 209.
- [60] Shi M, Cui S C. Electrophilic aromatic nitration using perfluorinated rare earth metal salts in fluoros phase [J]. *Chem Commun*, 2002. 994 - 995.
- [61] Shi M, Cui S C. Electrophilic aromatic nitration using a mixed catalyst of lithium, molybdenum, ytterbium on silica gel [J]. *Adv Synth Catal*, 2003, 345: 1329 - 1333.
- [62] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究 (I) [J]. 含能材料, 2005, 13(1): 52 - 54.
- YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluoros biphasic system (I) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 52 - 54.

- thermal stabilities, and explosive performance characteristics of fluorodinitromethyl compounds [C] // 7th Symposium (International) on Detonation, Anapolis, Maryland, 16 - 19 June, 1981.
- [45] Delpuech A, Cherville J. Relation entre la Structure Electronique et la Sensibilité au Choc des Explosifs Secondaires Nitrés-Critère Moléculaire de Sensibilité. I. Cas des Nitroaromatiques et des Nitramines [J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 1978, 3: 169 - 175.
- [46] Zeman S, Krupka M. New aspects of impact reactivity of polynitro compounds, part III. impact sensitivity as a function of the intermolecular interactions [J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2003, 28: 301 - 307.
- [47] Zeman S. New aspects of impact reactivity of polynitro compounds, part IV. Allocation of polynitro compounds on the basis of their impact sensitivities [J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2003, 28: 308 - 313.
- [48] Kamlet M J, Adolph H G. The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosives. part II. polynitroaromatic explosives [J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 1979, 4: 30 - 34.
- [49] Stine J R. On predicting properties of explosives - detonation velocity [J]. *J Energetic Mater*, 1990, 8: 41 - 73.
- [50] Keshavarz M H, Pouretedal H R. Simple empirical method for prediction of impact sensitivity of selected class of explosives [J]. *J Hazard Mat A*, 2005, 124: 27 - 33.
- [51] Keshavarz M H. Prediction of impact sensitivity of nitroaliphatic, nitroaliphatic containing other functional groups and nitrate explosives [J]. *J Hazard Mat A*, in press.
- [52] Keshavarz M H, Pouretedal H R, Semnani A. Novel correlation for predicting impact sensitivity of nitroheterocyclic energetic molecules [J]. *J Hazard Mat A*, 2007, 141: 803 - 807.
- [53] Keshavarz M H, Motamedoshariati H, Pouretedal H R, et al. Prediction of shock sensitivity of explosives based on small scale gap test [J]. *J Hazard Mat A*, 2007, 145: 109 - 112.
- [54] Keshavarz M H, Pouretedal H R, Kavosh Tehrani M, et al. Predicting of shock sensitivity of energetic compounds [J]. *Asian J Chem*, in press.

(上接 112 页)

- [63] 易文斌, 蔡春. 甲苯的氟两相硝化反应研究 (II) [J]. 含能材料, 2006, 14(1): 29 - 31.
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of toluene with fluorous biphasic system (II) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 29 - 31.
- [64] 易文斌, 蔡春. 卤代苯的氟两相硝化反应研究 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 45 - 48.
YI Wen-bin, CAI Chun. Nitration of halobenzenes with fluorous biphasic system [J]. *Chin J Explo & Propel*, 2005, 28(3): 45 - 48.
- [65] 袁余斌, 聂进, 王烁今, 等. 全氟烷基磺酰亚胺盐催化芳香化合物硝化反应的研究 [J]. 有机化学, 2005, 25(4): 394 - 398.
YUAN Yu-bin, NIE Jin, WANG Shuo-jin, et al. Aromatic nitration catalyzed by metal bis[(perfluoroalkyl) sulfonyl] imides [J]. *Chin J Org Chem*, 2005, 25(4): 394 - 398.
- [66] Parac-Vogt T N, Binnemans K. Lanthanide (III) nosylates as new nitration catalysts [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45: 3137 - 3139.
- [67] Parac-Vogt T N, Deleersnyder K, Binnemans K J. Lanthanide (III) complexes of aromatic sulfonic acids as catalysts for the nitration of toluene alloys and compounds [J]. 2004, 374: 46 - 49.
- [68] Laali K K, Gettewert V J. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents [J]. *J Org Chem*, 2001, 66: 35 - 40.
- [69] 马丁·约翰·厄尔, 苏哈斯·普拉巴哈卡尔·凯特戴尔. CN1469859A, 2004.
- [70] 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.
- [71] Lancaster N L, Verónica Llopis-Mestre. Aromatic nitrations in ionic liquids: The importance of cation choice [J]. *Chem Commun*, 2003. 2812 - 2813.
- [72] 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.
- [73] Rajagopal R, Srinivasan K V. Ultrasound promoted para-selective nitration of phenols in ionic liquid [J]. *Ultrasonics Sonochem*, 2003, 10: 41 - 43.
- [74] 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.

Research Progress of Clean Nitration of Aromatic Compounds

FANG Dong, SHI Qun-rong, GONG Kai, LIU Zu-liang, Lü Chun-xu

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

Abstract: Recent advances of clean nitration of aromatic compounds, including liquid-phase nitration with solid acid, nitration in liquid acid/nitrate salt system, vapor-phase nitration with solid acid, liquid-phase nitration with Lewis acid, nitration in ionic liquid system, are reviewed. Their specific features and reaction mechanism are described, and the perspectives of the clean nitration are prospected.

Key words: organic chemistry; aromatic compound; clean nitration; solid acid; Lewis acid; ionic liquid