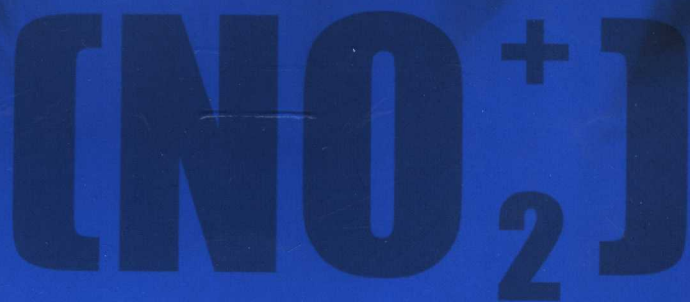


吕春绪 著

硝酰阳离子理论

XIAOXIANYANGLIZILILUN



兵器工业出版社

硝酰阳离子理论

吕春绪 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

兵器工业出版社

内 容 简 介

本书包括了硝酰阳离子理论的基本内容:诸如被硝化物的硝化特征、硝酰阳离子结构与光谱、生成反应、宏观载体特征、反应机理、反应动力学以及两相硝化理论等。着重介绍了芳烃区域选择性(定向)硝化以及绿色硝化理论与技术。

本书在撰写过程中注重其理论性、新颖性、先进性、系统性及实用性。特别在硝化技术方面,围绕着硝化过程中的某些重点及难点,就配酸技术、过程控制、反应器设计及计算机模拟等介绍了某些新技术。

本书可作为高等院校有关专业的教材,适合大学生、研究生及教师阅读。也可供从事硝化反应研究、设计、生产、使用和管理的有关科研、设计、工程技术人员及相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

硝酰阳离子理论 / 吕春绪著. —北京:兵器工业出版社, 2006.9

ISBN 7-80172-553-0

I. 硝... II. 吕... III. 硝酰化合物—阳离子—理论研究 IV. ①O613.61②O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 016549 号

出版发行:兵器工业出版社

发行电话:010-68962596, 68962591

邮 编:100089

社 址:北京市海淀区车道沟10号

经 销:各地新华书店

印 刷:南京理工大学印刷厂

版 次:2006年9月第1版第1次印刷

印 数:1—1000

责任编辑:李翠兰

封面设计:李 晖

责任校对:郭 芳

责任印制:赵春云

开 本:787×1092 1/16

印 张:18.5

字 数:460千字

定 价:48.00元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)



作者简介

吕春绪教授 博士生导师,曾任南京理工大学副校长,南京理工大学化学工程与技术一级学科带头人、应用化学国家级重点学科带头人,我国炸药领域著名的学者、专家。国家有突出贡献的中青年专家。曾多次赴日本等国讲学或参与合作研究。先后获得国家科技进步二、三等奖、国家科技发明三等奖、部科技进步特等奖等 12 项和发明专利 18 项,享受国家政府特殊津贴。

共出版专著、教材 17 部,其中科技专著《硝化理论》《耐热硝基芳烃化学》《膨化硝铵炸药》《工业炸药理论》《硝酰阳离子理论》等填补了国内或国际在相关领域的空白;在国内外核心期刊上发表论文 160 篇,其中 SCI 及 EI 收录 35 篇。共培养博士生、硕士生 100 多名。

责任编辑：李翠兰
封面设计：李 晖

前 言

本书是硝化反应的一本专著。它是《硝化理论》与《耐热硝基芳烃化学》两本书的深化与发展。硝化反应是炸药（特别是高能量密度材料）合成所必需的反应，是我们获得高能量、多硝基化合物的重要手段。著名的曾具有最高爆速的 7201 炸药、获得国家级奖励的尿素法制奥克托今工艺等都是在硝化理论指导下获取了多硝基化合物，成功地完成了高能炸药的合成。目前研究的 CL-20、多硝基金刚烷、双环奥克托今等高能量密度材料合成技术关键之一也是硝化反应。本专著具有以下几个特点：

(1) 以《硝化理论》、《硝基芳烃化学》、《耐热硝基芳烃化学》、《芳烃硝化》（英文版 Aromatic Nitration）、《炸药化学及工艺》第四卷（英文版 Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 4）为蓝本。《硝化理论》一书是笔者 1993 年在江苏科技出版社出版的一部科技专著，出版使用近 8 年。8 年的教学实践为撰写本书积累了较多材料。《耐热硝基芳烃化学》一书是笔者 2000 年在兵器工业出版社出版的又一部科技专著。它是普通高等教育“九五”国家级重点教材，利用硝化反应合成高能量耐热炸药是该书的重点之一。所以，它也为本书的撰写，特别在硝酰阳离子生成反应及应用技术方面，奠定了良好的基础。

(2) 以硝酰阳离子为主线，突出它的结构、载体特征、生成反应、与有机物相互作用及副反应等，同时撰写两相硝化、区域选择性硝化、绿色硝化等，力求其全面性，而且按照硝化特征、硝酰阳离子结构及生成反应、反应机理及动力学、典型硝化反应、先进硝化反应等顺序撰写，使本书具有良好系统性。

(3) 结合笔者十几年的科学研究及硕士生、博士生学位论文及获奖科研成果中硝化反应部分，如超酸硝化剂、区域选择性硝化、绿色硝化等，对硝酰阳离子与硝酸合氢离子（ H_2NO_3^+ ）和有机物的结合过程，特别是与胺类及醇类的反应有独特见解及创新性。这些内容基本反映了当前该领域的新成就及新发展，使本书具有新颖性及先进性。

(4) 笔者长期从事硝化反应研究并指导硕士、博士研究生进行论文工作实践。本书虽属理论专著，但对某些硝化技术及硝化反应有关的某些设计、计算、工艺及设备中的技术问题均给予介绍及阐述，使本书更具应用特色。例如，甲苯及乙酰苯胺的定向硝化是目前国内外十分关注的课题，使用固载体催化硝化使对硝基甲苯比例大幅度提高，这些新技术对硝化反应的实践有重要作用，更乐于为读者接受，增加了本书的实用性。

本专著的课程名称是《硝化理论》及《硝基芳烃化学》。原教材适用于我校从事炸药研究及高能量密度材料合成研究的硕士生、博士生使用。自 1990 年以来，硕士生已使用 11 届、博士生已使用 8 届，它也一直是我校炸药专业本科生的教学参考书。我国西安近代化学研究所的研究生培养及人才培养也均使用该教材。

作为一本以硝酰阳离子为主线的，系统阐述硝酰阳离子理论的硝化反应方面的专著，在国内外尚属首次出版。书中包含了我们十几年有关硝化理论方面的科研成果，希望能对该领

域的科研、教学有所帮助。

许多从事硝化理论研究及从事硝化反应研究、生产的单位非常渴望我们对宏观硝化剂、硝酰阳离子结构及生成反应等进行一次系统的、全面的归纳和总结，对某些实验事实能从理论上给予解释，对某些见解、观点及理论能进一步充实、完善及提高。这也是我们撰写本书的意图所在。

书后列出的参考文献，对于需要深入了解该领域的读者，可能有所裨益。

本书在撰写过程中参考了国内外有关资料，并结合了笔者的科学研究工作。本书初稿完成后承蒙中北大学叶毓鹏教授主审并提出许多宝贵意见，在此谨向他表示感谢。在本书撰写及硝酰阳离子理论科学研究过程中，一直得到南京理工大学张熙和教授、李伟民教授、西安近代化学研究所朱春华教授、北京理工大学欧育湘教授的热情指导及真诚帮助，在此深表谢意。蔡春教授、彭新华教授、曹阳博士、胡炳成博士、吕早生博士、程广斌博士、金铁柱硕士、戴晖硕士、顾建良硕士、邓爱民硕士以及沈祖康硕士等为本书做了大量资料及科学实验研究工作，在此一并表示感谢。

杨红梅高工、沙恒博士对本书大纲的确定、内容的审定做了大量工作并给予了极大支持，在此向他们表示衷心感谢！

由于本书涉及面较宽，领域较深，限于本人的学识水平，书中疏漏和错误在所难免，敬请读者批评指正。

吕春绪

2006 年 8 月于南京

目 录

1 概述	(1)
2 被硝化物的硝化特征	(2)
2.1 芳烃及其硝化特征	(2)
2.1.1 芳烃的芳香性	(2)
2.1.2 芳烃的难硝化	(2)
2.1.3 芳烃的难氧化	(3)
2.2 胺类及其硝化特征	(3)
2.2.1 胺类的反应活泼性	(3)
2.2.2 胺类的易硝化	(4)
2.2.3 胺类的易氧化	(4)
2.2.4 胺类的可脱硝及水解	(4)
2.3 醇类及其硝化特征	(5)
2.3.1 醇类的酯化性	(5)
2.3.2 醇类的较易硝化	(5)
2.3.3 酯化反应具可逆性	(5)
2.3.4 醇类的可氧化	(5)
3 硝酰阳离子结构与光谱	(6)
3.1 NO_2^+ 结构的测定与研究	(6)
3.2 NO_2^+ 结构的量子化学研究	(9)
3.3 NO_2^+ 的几何构型与电子结构	(10)
3.4 NO_2^+ 的红外与拉曼光谱	(11)
3.5 NO_2^+ 的热力函数及生成焓	(12)
3.6 国外对硝酰阳离子结构、光谱及反应的研究	(13)
4 硝酰阳离子的生成反应	(16)
4.1 在硝酸中硝酰阳离子的生成反应	(17)
4.2 在混酸中硝酰阳离子的生成反应	(17)
4.3 在超酸硝化剂中硝酰阳离子的生成反应	(21)
4.4 硝酸—醋酐—水硝化剂及其硝酰阳离子的生成反应	(22)

4.5	在氮的氧化物硝化剂体系中硝酰阳离子的生成反应	(23)
4.6	在硝酰盐体系硝化剂中硝酰阳离子的生成反应	(25)
4.6.1	硝酰盐的制备和性质	(25)
4.6.2	硝酰盐在硝化中的应用	(25)
4.6.3	硝酰盐与其他硝化体系的对比	(27)
4.7	在离子交换树脂硝化剂中硝酰阳离子的生成反应	(29)
4.8	在硝酸与其他强质子酸体系硝化剂中硝酰阳离子的生成反应	(30)
4.9	在金属硝酸盐体系硝化剂中硝酰阳离子的生成反应	(30)
4.10	在烷基硝酸酯硝化剂中硝酰阳离子的生成反应	(31)
5	硝酰阳离子宏观载体特性及应用	(33)
5.1	硝酸硝化剂宏观特性及应用	(33)
5.2	混酸硝化剂宏观特性及应用	(34)
5.3	硝酸—醋酐(醋酸)硝化剂宏观特征及应用	(35)
5.4	超酸硝化剂宏观特征及应用	(37)
5.5	硝镁硝化剂宏观特性及应用	(39)
6	硝酰阳离子反应机理	(44)
6.1	芳烃的硝化	(44)
6.1.1	芳烃硝化可能的活化硝化剂	(44)
6.1.2	芳烃硝化可能的历程	(45)
6.2	Wheland 中间体化学	(46)
6.2.1	中间体的结构	(46)
6.2.2	光谱观测及中间体的捕捉	(47)
6.2.3	Wheland 中间体	(47)
6.2.4	过渡态的结构	(48)
6.2.5	产物形成步骤	(48)
6.3	π -络合物化学	(49)
6.4	碰撞对理论	(50)
6.5	单电子转移理论	(51)
6.6	通过亚硝化作用进行的硝化	(54)
6.6.1	不同溶剂中亚硝酸的状态	(54)
6.6.2	硝化中亚硝酸的负催化影响	(55)
6.6.3	通过亚硝酸进行的催化硝化: C-亚硝化	(56)
6.6.4	通过亚硝酸进行的催化硝化: 涉及 π -络合物	(58)
6.6.5	通过亚硝酸进行的催化硝化: 涉及阳离子自由基	(60)
6.6.6	在碰撞对速度下进行的亚硝化和硝化	(61)
6.6.7	芳烃的羧代硝化历程	(61)
6.7	自位硝化	(61)

6.7.1	W ₁ 与亲核试剂反应	(62)
6.7.2	硝基的迁移	(63)
6.7.3	自位取代	(63)
6.7.4	取代基变换	(63)
6.7.5	甲基的迁移	(63)
6.8	对芳烃亲电取代反应机理的量子化学计算	(65)
6.9	NO ₂ ⁺ 与氯苯的反应的理论研究	(67)
6.9.1	反应物和产物的结构	(67)
6.9.2	四种自由基对结构	(69)
6.9.3	三种σ配合物的结构	(72)
6.10	NO ₂ ⁺ 与甲苯反应的理论研究	(74)
6.10.1	反应物和产物的结构	(74)
6.10.2	四种自由基对结构	(76)
6.10.3	四种σ配合物的结构	(78)
6.10.4	硝化反应产物分布可调比性的初步讨论	(80)
6.11	NO ₂ ⁺ 与萘反应的理论研究	(81)
6.11.1	反应物和产物的结构	(81)
6.11.2	π配合物与自由基对	(83)
6.11.3	σ配合物的结构	(84)
6.12	硝酰阳离子与芳烃的副反应	(86)
6.13	硝酰阳离子与脂烃的硝化反应机理	(87)
6.13.1	脂烃的液相硝化机理	(87)
6.13.2	脂烃的气相硝化机理	(88)
6.14	硝酰阳离子与胺类的硝化反应机理	(88)
6.14.1	胺类硝化的活化硝化剂及其与有机物的结合过程	(88)
6.14.2	乌洛托品硝解的反应历程	(91)
6.14.3	影响乌洛托品硝解成环反应路线的因素	(94)
6.14.4	胺类的催化硝化历程	(97)
6.15	醇类的硝化	(98)
6.15.1	醇类硝化的活化硝化剂	(98)
6.15.2	醇类硝化的反应历程	(100)
7	硝酰阳离子反应动力学	(102)
7.1	芳烃硝酰阳离子反应动力学	(102)
7.1.1	动力学反应级数	(102)
7.1.2	硝酰阳离子反应速度方程及其决定步骤	(103)
7.1.3	影响芳烃硝酰阳离子反应速度的因素	(106)
7.2	芳烃乙酰硝酸酯反应动力学	(113)
7.2.1	动力学反应级数	(113)

7.2.2 酞或酞酸作为试剂的动力学特征	(115)
7.3 胺类硝酸合氢离子硝化反应速度	(117)
7.3.1 伯、仲、叔胺的电性对反应速度的影响	(117)
7.3.2 硝酸合氢离子硝化反应速度及决定反应速度的步骤	(117)
7.3.3 硝酸合氢离子硝化反应速度的因素	(118)
7.4 醇类用分子硝酸及酞阳离子硝化的反应速度	(120)
8 两相硝化反应	(122)
8.1 两相硝化反应的特征	(122)
8.2 芳烃两相硝化反应速度方程	(123)
8.3 甲苯和苯的两相硝化	(124)
8.3.1 甲苯和苯两相硝化的速度方程	(124)
8.3.2 影响甲苯与苯两相硝化反应速度的因素	(125)
8.4 二硝基甲苯的两相硝化	(128)
8.5 苯酚的两相硝化	(131)
8.5.1 影响苯酚两相硝化的因素	(131)
8.5.2 苯酚的两相硝化机理	(134)
8.5.3 β -环状糊精参与下苯酚的两相硝化反应	(137)
8.6 对甲酚的两相硝化	(138)
8.7 氯苯的两相硝化	(141)
9 芳烃区域选择性硝化(定向硝化)理论与技术	(142)
9.1 芳烃区域选择性催化硝化(定向硝化)国内外研究现状	(142)
9.2 硝化反应选择性的定性解释	(147)
9.3 芳烃选择性硝化反应中的前线轨道理论	(150)
9.3.1 芳烃分子的几何参数和电结构参数	(151)
9.3.2 硝酸烷基酯的几何参数和电结构参数	(161)
9.3.3 硝化试剂或活性硝化剂的几何参数和电结构参数	(165)
9.3.4 甲苯自由基阳离子的几何参数和电结构参数	(171)
9.3.5 硝化反应性能和位置选择性	(173)
9.4 甲苯的硝酸—离子交换树脂选择性硝化	(175)
9.4.1 影响产物邻/对比因素研究	(176)
9.4.2 动力学研究	(179)
9.5 分子筛在甲苯区域选择性硝化中的应用研究	(182)
9.5.1 ZSM-5 沸石分子筛和其他固体催化剂	(182)
9.5.2 ZSM-5 分子筛上甲苯的硝酸选择性硝化	(184)
9.5.3 分子筛催化剂上甲苯的混酸选择性硝化	(185)
9.6 固体酸催化剂在芳烃区域选择性硝化中的应用研究	(189)
9.6.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 及其复合物 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$	

催化剂上芳烃的选择性硝化研究	(190)
9.6.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3 - \text{ZrO}_2$ 催化剂上芳烃的选择性硝化研究	(198)
9.6.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MoO}_3 - \text{ZrO}_2$ 催化剂上芳烃的选择性硝化研究	(201)
9.7 分子材料催化剂在芳烃选择性硝化中的应用	(203)
9.7.1 分子印迹聚合物催化技术在芳烃选择性 NO_2 硝化中的应用研究	(203)
9.7.2 全氟溶剂两相技术在芳烃选择性硝化中的应用研究	(204)
9.7.3 离子液体在芳烃选择性硝化反应中的应用	(205)
9.8 芳烃选择性硝化工程研究 ^[254~256]	(206)
10 绿色硝化理论与技术	(207)
10.1 绿色硝化的意义	(207)
10.2 绿色硝化技术的现状与发展	(207)
10.3 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化芳烃的反应机理	(209)
10.4 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化芳烃的动力学方程	(213)
10.5 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化典型芳烃的理论研究	(214)
10.5.1 NO_2 的外层电子结构及其物理性质	(214)
10.5.2 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化氯苯的宏观动力学研究	(214)
10.5.3 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化氯苯的宏观动力学研究	(216)
10.5.4 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化苯及甲苯的宏观动力学研究	(217)
10.5.5 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化氯甲基苯的动力学研究	(218)
10.5.6 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化取代芳烃反应的哈密特方程	(218)
10.5.7 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化芳烃的异构体分布	(219)
10.6 绿色硝化技术研究	(224)
10.7 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 在硝化氯氧苯绿色工艺中的应用研究	(226)
10.8 固体酸催化剂在硝化氯苯绿色工艺中的应用研究	(227)
10.8.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 及其复合的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ 催化剂上 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化氯苯	(227)
10.8.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3 - \text{ZrO}_2$ 催化剂上 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化氯苯	(229)
10.8.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MoO}_3 - \text{ZrO}_2$ 催化剂上 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化氯苯	(231)
10.9 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化其他芳烃的理论及应用研究	(231)
10.9.1 烷基苯的 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化	(231)
10.9.2 芳香酮和醛类的 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$	(232)
10.9.3 苯甲酸和相关化合物的 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化	(234)
10.9.4 硝基苯和烷基硝基苯的 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化	(235)
10.9.5 N-乙酰苯胺和酚酯的 $\text{NO}_2 - \text{O}_3$ 硝化	(235)
10.10 原子经济性在炸药合成中的应用	(236)
10.10.1 原子经济性的基本内涵	(236)
10.10.2 原子经济性在绿色硝化中的应用	(237)
10.10.3 原子经济绿色硝化的主要研究方向	(237)

11 结构与硝化反应活性	(238)
11.1 单环化合物	(238)
11.1.1 烷基及取代烷基的影响	(238)
11.1.2 正性集团取代基的影响	(240)
11.1.3 负性集团取代基的影响	(241)
11.1.4 带孤对电子的集团与苯环共轭的影响	(241)
11.2 双环及多环化合物	(242)
11.3 杂环芳香化合物	(242)
12 硝化技术	(244)
12.1 配酸技术	(244)
12.1.1 质量分数与摩尔分数的换算	(244)
12.1.2 φ 值及其使用意义	(245)
12.1.3 解析法计算配酸	(248)
12.1.4 发烟硫酸的换算关系	(249)
12.1.5 行列式法计算配酸	(250)
12.1.6 叉乘法计算配酸	(252)
12.1.7 硝化酸的修正	(253)
12.1.8 调酸	(254)
12.1.9 整体配酸	(255)
12.1.10 整体调酸	(256)
12.2 硝化生产过程控制	(258)
12.2.1 工业生产过程控制	(258)
12.2.2 硝化过程的自动化与遥控化	(261)
12.3 硝化反应器设计与控制	(262)
12.3.1 硝化机设计的工艺要求	(262)
12.3.2 硝化机的设计与计算	(263)
12.3.3 硝化反应器的自动化控制	(267)
12.4 硝化过程的计算机模拟	(269)
12.4.1 工业生产过程动态模型的建立	(270)
12.4.2 硝化过程模型的描述	(271)
12.4.3 硝化过程模型的计算机执行	(272)
12.4.4 硝化过程计算机模拟的应用	(274)
参考文献	(276)

1 概 述

向有机化合物中引入硝基,就要进行硝化反应。硝化反应一般是指有机化合物分子中的氢原子直接被硝基取代的反应。在溶液相进行的亲电取代硝化反应通常称之为正常硝化反应。

通过硝化反应向有机物分子中引入硝基的物质统称为硝化剂。它们既可以是化合物,也可以是混合物,而且种类很多,但常用的只有硝酸、硝硫混酸(硝酸—硫酸的混合物)以及硝酸与醋酐或醋酸的混合物等。

硝化反应是最普通和最早发现的有机反应之一。早在 1834 年,就有人用硝化的方法将苯硝化成为硝基苯。自 1842 年发现硝基苯可以还原为苯胺以后,硝化反应在有机化学工业中的应用和研究就迅速发展起来。1873 年苦味酸被合成并应用后,硝化反应更有了其研究及实用意义。20 世纪 40~50 年代,Ingold (英果里德)教授及其同事在伦敦大学对硝化反应进行过很出色的研究,他及他的学派所发表的一系列论文,一直被认为是用来了解硝化反应最基本、最正统的文献^[1~8]。与此同时,苏联有机化学家 Титов (季托夫)对硝化反应的研究卓有成效,为现代混酸硝化理论奠定了初步基础^[9~17]。但在此后的近 20 年里,有关硝化反应的研究进展缓慢,直到 20 世纪 70 年代,硝化反应才又重新引人注目,成为很活跃的研究领域之一。特别是在 1975 年 4 月,作为美国化学协会第 169 届年会的一部分,在美国费城举行的“工业和实验室硝化进展”讨论会上,宣读了 23 篇有关硝化反应的论文^[19],论文的内容基本反映了大西洋两岸各国从事硝化反应的化学家及工程师们近年来的研究成果和理论观点。

近年来,芳烃亲电硝化机理的研究在国外非常活跃,Olah 和 Schofield 等提出 π -络合物和碰撞对机理^[17~20],并分别出版了《工业及实验室硝化进展》和《芳烃硝化》两本有重要意义的书^[19~21]。Perrin 又提出了亲电硝化经由单电子转移的机理^[22],展示了这一领域的新进展。

硝化反应在有机化合物合成中居于重要地位,又有较大的实际意义。所以,无论在硝化反应基本理论研究中还是在大规模工业生产实践中,均引起了国内外硝化反应工作者的注意,对它的研究人数较多,时间较长,内容比较成熟,理论也比较深入和完善。在有机合成诸反应中,有关它们的内容占有了相当大的比重。

对硝化反应的研究主要包括被硝化物和硝化剂、硝化反应历程、硝化反应动力学以及硝化反应的实际应用等。

硝酰阳离子(NO_2^+)理论是硝化反应的核心,是硝化理论的精华。它是宏观硝化剂体系的活化硝化剂,其微观结构、宏观载体特征、生成反应及副反应特色,以及由于它引起的主反应及副反应等等都是当前硝化工作者十分关心和重点开展的前沿课题,它的研究与发展有其新颖性及重要意义。

2 被硝化物的硝化特征

硝化反应就是被硝化物与硝化剂之间的反应。了解它们各自的特征是十分必要的。被硝化物按有机化学的基本分类分为芳烃、脂烃、胺、醇、酸及碳水化合物等。

2.1 芳烃及其硝化特征

2.1.1 芳烃的芳香性

由有机化学中知道：结构决定它们的特征。芳烃的结构决定了它们具有芳香性。芳烃的芳香性是指和一般孤立双键相比较，它容易发生取代反应以及对氧化剂作用的稳定性，即尽管芳烃在形式上不饱和，但它和烯烃不同，容易发生取代并且对氧化剂较为稳定。后来又发现芳烃具有较高的热力学稳定性。一般地说芳香环都具有高度的平面性和对称性（ $C_{芳}-C_{芳}$ 键长均接近 $1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$ ， $C_{芳}-C_{芳}-C_{芳}$ 键角均为 120° ），在碳环中 π 电子平面对称， π 电子云平均化，形成了完整的共轭体系。

Hückel 定则认为：当构成平面单环分子里的每 1 个原子都有 1 个 p 电子参与共轭时，只要 p 电子数符合 $4n+2$ ，则这化合物就是具有芳香性（ n 为 0、1、2、3、…的自然数）^[23]。

由苯的结构，我们知道它具有高度的饱和性和稳定性。苯的衍生物例如甲苯，在结构及性能上与母体苯相类似，只是由于取代基（如甲苯的甲基）的引进，使其衍生物的结构及性能按取代基的特性发生相应的改变而已。

2.1.2 芳烃的难硝化

芳烃相对于加成反应，易发生取代反应。许多学者根据不同浓度硝酸状态的研究和大量的硝化反应动力学数据，公认硝化是取代反应。但是，芳烃的取代反应与胺类和醇类相比较，由于它不具有孤对电子，苯环母体电子云密度又平均化，使其较难发生，即芳烃相对于胺类和醇类具有难硝化的特征。这一点可以从芳烃硝化的活化硝化剂种类上明显看出，例如即便是很活泼的芳烃甲苯，硝化成梯恩梯（三硝基甲苯，代号 TNT）时，其活化硝化剂只能是具有最大硝化能力的硝酰阳离子（ NO_2^+ ）。根据有些人的资料^[24,25]，可以绘制出混酸组成与 NO_2^+ 浓度的关系（图 2-1）。从图中显见甲苯的二硝化及三硝化的活化硝化剂是 NO_2^+ 。至于甲苯一硝化的活化硝化剂目前的认识还很不统一，因为一段硝化酸相对而言属于弱酸，其范围是在 NO_2^+ 浓度极限曲线以外。但是有人^[24]提出一个证据，即 NO_2^+ 在浓度太稀以至于不能由分光光度法检出的浓度中，仍然可以是活化硝化剂。还有人^[26]将芳烃溶解在硫酸中，然后将此溶液与硝酸混合后硝化，测定其速度常数，并发表了动力学论文。他们的结果更加证实了弱酸中的 NO_2^+ 理论。然而，他们的实验没有很好地进行，所以，有人

建议要进一步研究弱酸中的硝化机理，并且提出弱酸中的活化硝化剂可能是硝酸合氢离子 (H_2NO_3^+) 以及亚硝酰阳离子 (NO^+)^[26] 等。

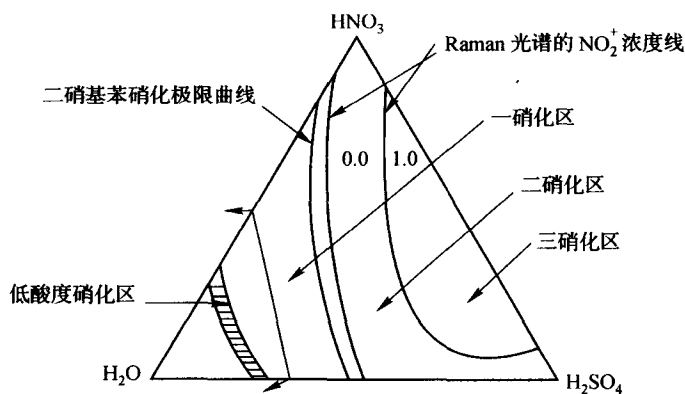


图 2-1 混酸组成与 NO_2^+ 浓度的关系

另外，还必须指出：芳烃中引进取代基以后，硝化反应进行的难易有较大变化。例如甲苯的二硝化，由于引进一个吸电性的硝基使苯环电子云密度下降并产生一定的空间位阻，从而使硝化反应进行困难；而三硝化则因引进两个吸电性的硝基使硝化反应进行更加困难。此时，欲使硝化反应仍能进行，必须使反应条件更加强化。

2.1.3 芳烃的难氧化

典型的芳烃都有完整的共轭体系，它们在化学性质上表现出特殊的稳定性即不发生氧化反应。例如苯不能使高锰酸钾溶液褪色，1,6-二苯己三烯 (1,3,5) 不被碱性高锰酸钾溶液所氧化，甚至在较强烈的反应条件下，苯环也不易破裂等。但是，苯环中引进取代基后，由于取代基的影响，氧化性能有所变化。例如甲苯与稀硝酸在封闭管中共热时，氧化所得的苯甲酸可达到理论产值，这个反应充分说明了甲苯中甲基氢原子的活泼性，同时证明了共轭体系的苯环的稳定性。但是，如果苯环上引进吸电性的硝基以后，例如硝基甲苯，则更不易发生氧化反应。所以不同取代基的影响不同，具体使用某种芳烃时需具体分析。但是，总的来讲，芳烃较难被氧化。

2.2 胺类及其硝化特征

2.2.1 胺类的反应活泼性

胺的氮原子具有未共用电子对，显示出给电子的能力，容易与正性离子结合形成化合物。氮原子成键时首先杂化成 4 个 sp^3 不等性杂化轨道，用 3 个轨道与 3 个其他原子形成 3 个 σ 键，未共用电子对则占有另一个轨道，该轨道上电子云密度较为集中。胺基氮的自电子对比酯基氧的电子对更活泼，原因在于 N 的电负性比起 O 的电负性要小得多，对

自由电子对的束缚能力差，易被正性离子进攻而将电子赋予正性离子，形成牢固的新键。

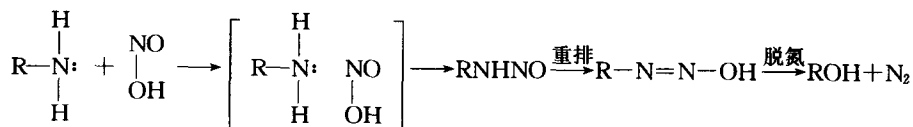
2.2.2 胺类的易硝化

硝化是亲电性的取代反应。如上所述，在胺基 N 原子上存在着自由电子对，电子云密度较大，故而胺基 N 原子的硝化（N-硝化），较之芳烃及脂烃 C 链上的硝化（C-硝化）要容易得多。又由于 N 的电负性小于 O，对自由电子对束缚能力弱，N-硝化比起醇类的 O-硝化也较易进行。例如三硝基苯甲胺硝化成特屈儿（三硝基甲硝胺）比苯硝化成硝基苯要快 1.5 倍，而三硝基苯是个强吸电性基，其硝化仍比苯硝化快。如果是具有给电性烃基的脂肪族胺类，其硝化则更易进行。因此，胺类具有易硝化的特点。

N-硝化和 C-硝化的作用过程是一样的，只是，N-硝化更易进行，所以，不仅仅是 NO_2^+ ，而且是 H_2NO_2^+ ，甚至 HNO_3 分子都可以是活化硝化剂。

2.2.3 胺类的易氧化

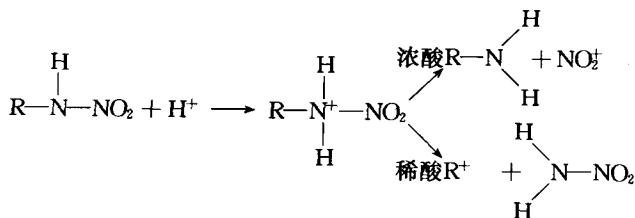
由于胺类氮原子上自由电子对的存在，所以也易发生氧化反应



因此，N-硝化往往在低温下进行，并需严格控制氮的氧化物含量，有时需采用酰化或成盐等措施以保护胺基不被氧化。酰化在于强吸电性的酰基吸引胺基氮上的自由电子对，使其电子云密度下降，亲电性的氧化反应减缓。成盐后主要以铵正离子形式存在，较为稳定，而不易被氧化。

2.2.4 胺类的可脱硝及水解

由于硝化后的硝基胺的 N 原子上仍存在自由电子对，仍有可能接受质子，因此硝基胺在一定条件下可脱硝及水解。实验发现：



由于混酸质子加成能力强，为了防止脱硝及水解，许多胺类不能用混酸硝化；如果必须用混酸硝化时，硝酸过剩量要大；而用硝酸硝化时，浓度不能太稀，同时往往需要有较大的硝化系数。