

化工有机合成单元过程

[美] P. H. 格罗金斯 主编

穆 光 照 译

燃 料 化 学 工 业 出 版 社

203

内 容 提 要

格罗金斯所编《有机合成单元过程》(P.H.Groggins: Unit Processes in Organic Synthesis)一书出版较早,以后原文几经修订。本书系根据1958年的第五版译出。

根据毛主席“**洋为中用**”的伟大教导,我们节译了该书的硝化、还原胺化、卤化、磺化和硫酸盐化、氨解胺化几章。考虑到这些章节有它的实用价值,这些单元过程在有机工业中,特别是在染料中间体、制药、表面活性剂、爆炸物制造等部门应用较多,所以我们把它刊印出来介绍给读者。

本书由上海化工学院穆光照同志翻译。

本书可供化工有机专业的科技人员和有关学校师生参考。

P.H.Groggins
Unit Processes in Organic Synthesis
McGraw-Hill (1958)

*

化工有机合成单元过程

穆光照译

*

燃料化学工业出版社 出版
(北京安定门外和平北路16号)
北京市印刷一厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本787×1092¹/₁₆ 印张17⁵/₈
字数429千字 印数 1—5,000
1972年6月第1版 1972年6月第1次印刷
书号 15063·1184(化-64) 定价1.25元



毛主席语录

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业、干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验，引以为戒，这就是我们的路线。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

目 录

硝 化

一、引言	1
二、硝化剂	1
三、芳香族的硝化	3
四、芳香族硝化的动力学和历程	6
五、烷烃的硝化	9
六、硝酸酯	14
七、硝基化合物	15
八、硝化热力学	16
九、工业硝化过程设备	24
十、硝化用的混酸	27
十一、典型的工业硝化过程	31
参考文献	45

还 原 胺 化

一、引言	46
二、还原方法	48
三、铁和酸还原法（培琴普法）	50
四、其他金属和酸的还原法	69
五、催化氢化	71
六、硫化物还原法	82
七、电解还原法	84
八、采用金属和碱的还原法	86
九、次亚硫酸钠还原法	90
十、亚硫酸盐还原法	90
十一、其他还原法	91
参考文献	93

卤 化

一、引言	95
二、卤化反应的热力学和动力学	100

三、卤化的研究·····	107
四、在催化剂存在下的氯化·····	134
五、光卤化·····	135
六、卤化设备的设计与结构·····	136
七、工业卤化·····	137
参考文献·····	157

磺化和硫酸盐化

一、引言·····	160
二、磺化剂和硫酸盐化剂以及它们的主要应用·····	161
三、磺化和硫酸盐化中的化学和物理因素·····	181
四、动力学、历程和热力学·····	189
五、脱磺化反应·····	194
六、操作手续·····	196
七、工业设备和技术·····	197
八、从分批操作过渡到连续操作·····	200
九、磺酸盐和硫酸盐（硫酸酯）的工业制备·····	204
参考文献·····	211

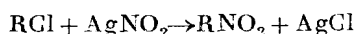
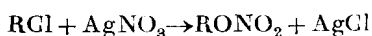
氨解胺化

一、概论·····	217
二、胺化剂·····	218
三、胺化反应的研究·····	223
四、影响氨解的物理因素和化学因素·····	241
五、胺化反应中所用的催化剂·····	244
六、高压釜中物料的 pH 和腐蚀的关系·····	247
七、氨解动力学·····	248
八、氨解热力学·····	251
九、反应器和辅助设备的设计·····	253
十、氨的化合物的工业生产·····	255
十一、氨回收系统的控制·····	273
参考文献·····	275

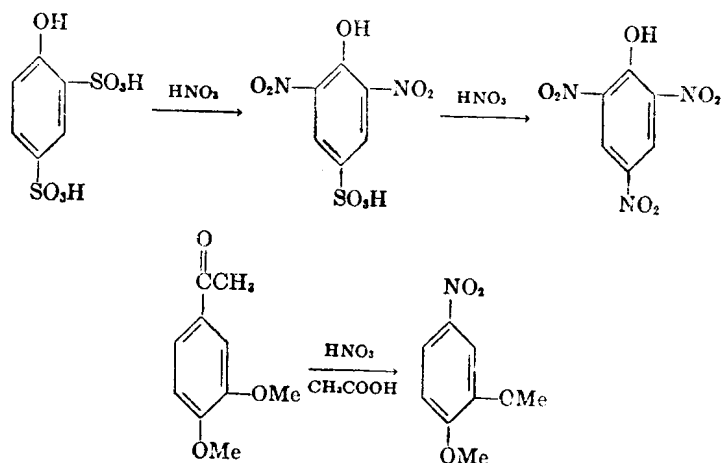
硝 化

一、引 言

硝化反应是用来在反应分子中引入一个或几个硝基(NO_2)的反应。硝基可以和碳相连接生成芳族硝基化合物或链烷硝基化合物。硝基也可以和氧相连接生成硝酸酯；或者和氮相连接生成硝胺。在硝化过程中,引进的硝基可以取代许多不同的一价原子或原子团。本文中只讨论硝基取代氢原子的一些硝化反应,因为这一类硝化反应是工业上最重要的反应。至于在反应中硝基取代氢以外的原子或基团则可以下面所举的一些例子来说明。某些烷基卤化物可以和硝酸银反应生成相应的硝酸酯;或与亚硝酸银反应生成相应的硝基化合物,如下式所示:



在芳香族系列中,磺酸基或酰基在某些例子中也可被硝基所取代,如下列反应式所示:



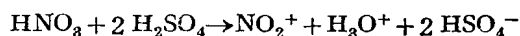
硝化是有机合成工业中最重要的反应之一,不仅硝化产物本身有广泛的用途,如用作溶剂、染料、药物和炸药等,而且亦是制备其他化合物的重要中间体,特别是可以用相应的硝基化合物还原而制得胺类。

二、硝 化 剂

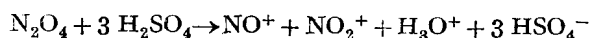
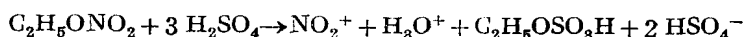
用来进行硝化的药剂很多,这些药剂包括发烟硝酸,浓硝酸、硝酸水溶液,以及硝酸与硫酸、醋酐、醋酸、磷酸及氯仿的混合液等。在有些场合下,亦可用五氧化二氮 N_2O_5 和四氧化二氮 N_2O_4 。为了要对特殊的硝化反应作出硝化系统的正确选择,就须知道在不同系统

中, 存在有哪些物质? 而且要了解所考虑反应的反应历程。

硝酰离子 NO_2^+ ^① 硝酸-硫酸系统, 通常称为混酸, 从实用观点来看, 它是最重要的硝化介质, 可能也是了解得最清楚的硝化剂。有大量的证据都说明硝酸在强硫酸中是以硝酰离子 NO_2^+ 而存在的。从冰点下降测定中, 发现硝酸在硫酸中的范特霍夫(Van't Hoff) i 因数 (溶质一分子产生的质点数) 是 4, 这就表明可用下列方程式来表示硝酸的离解。



硝酸乙酯、五氧化二氮和四氧化二氮在硫酸中的 i 因数分别为 5、6 和 6, 表明这些物质系按下列方程式离解而生成硝酰离子的:



上述的每一种溶液都是强硝化剂。

硝酸溶液有三种不同的紫外吸收光谱。在稀硝酸溶液中, 其光谱是硝酸离子 NO_3^- 的光谱线。在惰性的弱极性溶剂如氯仿中, 其光谱线与硝酸乙酯相同, 表明硝酸仍以未离解的 HNO_3 形式存在。第三种光谱线是硝酸和硝酸酯的硫酸溶液所特有的, 表明在硫酸溶液中, 硝酸并不是以硝酸离子而存在或是以未离解的硝酸形式而存在。硝酸在硫酸中的雷曼 (Raman) 谱线提供了更丰富的资料。硝酰离子, 既与二氧化碳及叠氮离子 N_3^- 同是等电子的^②, 则必定是一个线形中心对称的离子; 因此, 它的雷曼谱线应为一条强而极化的线所组成。由 CO_2 和 N_3^- 的已知雷曼振动频率, 这条线的频率应稍大于 $1,320 \text{ 厘米}^{-1}$ 。硝酸的硫酸溶液和硝酸的高氯酸溶液, 只有一条硝酸的雷曼线, 产生在频率 $1,400 \text{ 厘米}^{-1}$ 上, 并是极化的。

事实上, 已经由电解实验证明, 硝酸在硫酸中所衍生的离子带正电荷, 由实验发现, 硝酸从阳极向阴极移动。最后, 值得注意, 几种硝酰盐的结晶已经分离出来了, 且已鉴定了特性, 如, $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$, $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$, 和 $\text{NO}_2^+\text{HS}_2\text{O}_7^-$ 。

图 1⁽¹⁾ 表示硫酸中含水量与硝酸分子离解为硝酰离子百分率的关系。当溶液中硫酸浓度低于 86% 时, 硝酸离解得很少, 但随硫酸浓度的增强, 硝酸离解亦迅速增高。在约 94% 的硫酸中, 硝酸实际上全部已离解为硝酰离子。

业已用分光光度法在 100% 硝酸中检出硝酰离子, 但浓度很低。在 -40°C 时, 硝酸中含有 1.2% NO_2^+ , 1.7% NO_3^- 和 0.5% H_3O^+ 。已经证明, 在醋酐中的硝酸和在 100% 硝酸中的硝酐, 都可以产生 NO_2^+ 和 NO_3^- 。

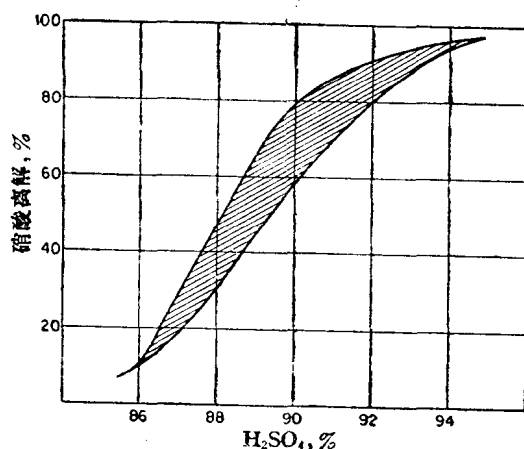


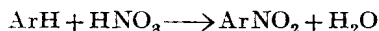
图 1 水对硫酸中硝酸离解的影响

① 文献上这一离子通称硝酰离子, 本文使用“化学文摘(CA)上的名称。

② 具有相同原子数和价电子数的分子、基和离子称为等电子, 等电子的物质具有相似的形状, 因而, 由于 CO_2 和 N_3^- 是线形和中心对称的, 因此, 硝酰离子同样也是线形和中心对称的。

三、芳香族的硝化

芳香族化合物的硝化⁽²⁾可用下列方程式表示:



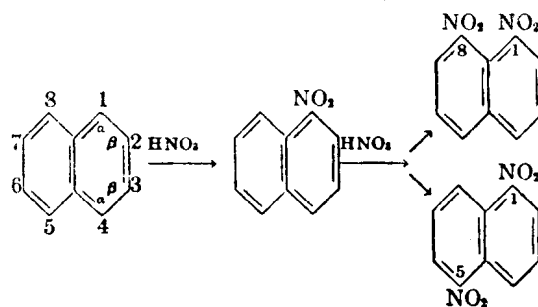
定向 硝化剂是一亲电子反应剂, 因此, 有利于在芳环上电子云密度最大的碳原子上发生反应。当含有一个取代基的芳香族化合物进行硝化时, 硝基可以进入到取代基的邻位、间位、或对位的位置。这些异构产物的相对量与取代基有关。因为取代基对不同碳原子周围的电子云密度有显著的影响。某些取代基能使邻位和对位的电子云密度大于间位; 因此, 邻位和对位异构物的硝化产物占优势。另外一些取代基会使间位的电子云密度大于邻位和对位。因此, 它们在间位上取代。各种单取代的苯在硝化时所生成异构体的分配如表 1 所示。

表 1 各种单取代苯的硝化*

已有的基团	%		
	邻 位	间 位	对 位
F	12.4	微量	87.2
Cl	30.1	微量	69.9
Br	37.6	微量	62.4
I	41.1	微量	58.7
CH ₃	58.8	4.4	36.8
CH ₂ Cl	40.9	4.2	54.9
CHCl ₂	23.3	38.8	42.9
CCl ₃	6.8	64.5	28.7
COOC ₂ H ₅	28.3	68.4	3.3
COOH	18.5	80.2	1.3
NO ₂	6.4	93.2	0.25

* Holleman, *Chem., Revs.*, 1, 187(1925)。

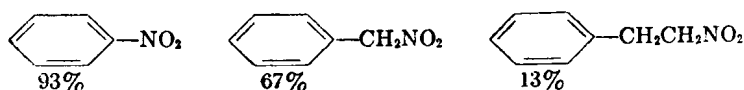
萘系 萘系可能有两种不同的一硝基衍生物, 称为 α 和 β 衍生物, 也称 1-硝基萘和 2-硝基萘。在硝化时, 第一个硝基几乎全部进入 α 位或 1 位; 第二个硝基则进入到 5 位或 8 位。



蒽醌系 蒽醌系, 在用比一当量硝酸稍微过量一些的混酸进行硝化时, 结果会生成三种硝基衍生物。即是 α 取代的 1-硝基蒽醌及 1,5-和 1,8-二硝基蒽醌。除非硝酸的比率和浓度, 足以保证大量的二硝化反应的进行, 否则总会有些蒽醌保持仍未反应。

芳香族取代理论 大部分由鲁宾逊(R. Robinson), 英哥耳德(G. K. Ingold)及其共同工作者发展起来的芳香族取代定向理论, 在有机化学中是令人最感兴趣的章节之一。按照这一理论, 一个取代基可以从两个重要方面来影响电子云密度——由诱导效应(吸电子时 $-I$; 斥电子时 $+I$)和由中介效应($-M$ 或 $+M$)。诱导效应与化合物 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$ 的偶极矩相关。如果 X 处在偶极矩的负端, 则将从苯环上吸引电子, 并产生 $-I$ 效应, 可以直箭头 $\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{X}$ 表示。如果 X 在偶极矩的正端, 则将增加苯环上的电子云密度, 并产生 $+I$ 效应。产生 $-I$ 效应的基团, 依 $-\text{NMe}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOEt}$, 一卤素的顺序依次降低强度。产生 $+I$ 效应的基团为 $-\text{O}^-$ 和烷基等。 $+I$ 效应可使苯环上的所有位置较未被取代的苯更加活泼, 而邻位和对位, 比间位更活泼些。和苯相比, $-I$ 效应会降低苯环上所有位置的活泼性, 而对邻位和对位的影响较大, 故间位较为活泼。因此, 甲苯硝化时主要生成邻位和对位-硝基甲苯。而硝基苯硝化时, 则主要生成间位-二硝基苯。表 2 说明: 苯环与取代基间的侧链的影响会减弱取代基的效应。

表 2 硝基苯和它的侧链同系物在一硝化时生成间位衍生物的%



具有未共享电子对的取代基，由于中介效应(mesomeric effect) +M (用弯箭头表示)，能增加苯环上的电子云密度。另一些取代基，由于 -M 效应，能减弱苯环上的电子云密度。这些效应由下列图示可说明：



具有 +M 效应的取代基，同未取代的苯相比，可以活化苯环上的所有位置，它的影响在邻位和对位比间位更显著。同理，具有 -M 效应的取代基，可以钝化所有的位置，而间位的钝化要小于邻位和对位。具有 +I 和 +M 效应的基团，显然会使取代容易，并是在邻-对位上取代。而具有 -I 和 -M 效应的基团却使取代更加困难，并是在间位上取代。当两种效应相反时，例如 +I 和 -M，或 -I 和 +M，它的最終結果就較难預知。乙酰氧基、甲氧基和乙酰氨基等，都有 -I 和 +M 效应，而 +M 效应比 -I 效应强得多，因此，醋酸苯酯、苯甲醚和乙酰替苯胺就容易硝化，且硝化产物以邻-对位硝基衍生物占优势。卤素也会产生 -I 和 +M 效应，但在这种情况下，两种效应的重要性可相差无几。氯苯进行硝化时，由于 -I 效应，比苯本身硝化时更慢，但由于 +M 效应，会使硝基进入邻位和对位。表 3 系定向取代基的分类。

表 3 定向取代基的分类

类 型	电 子 机 理	举 例	定向 (定位) 效应	活 泼 性
+I	$\text{Ph}^* \leftarrow \text{R}$	$\text{Ph} \leftarrow \text{CH}_3$	邻位, 对位	活化
+I, -M	$\text{Ph} \leftarrow \text{R}$	$\text{Ph} \leftarrow \text{COO}^-$	邻位, 对位或间位	活化或钝化
-I	$\text{Ph} \rightarrow \text{R}$	$\text{Ph} \rightarrow \text{NH}_3^+$	间位	钝化
-I, -M	$\text{Ph} \rightarrow \text{R}$	$\text{Ph} \rightarrow \text{COOEt}^*$	间位	钝化
		$\text{Ph} \rightarrow \text{SMe}_2^+$	间位	钝化
-I, +M	$\text{Ph} \rightarrow \text{R}$	$\text{Ph} \rightarrow \text{Cl}$	邻位, 对位	钝化
		$\text{Ph} \rightarrow \text{OMe}^*$	邻位, 对位	活化
+I, +M	$\text{Ph} \leftarrow \text{R}$	$\text{Ph} \leftarrow \text{O}^-$	邻位, 对位	活化

* Ph 代表苯基(C_6H_5^-), Et 代表 C_2H_5^- , OMe 代表 OCH_3 。——譯者

邻: 对的比率 在上面几节中，已把取代基分为邻-对位定位基和间位定位基，并用 +I 和 -I 效应及 +M 和 -M 效应来解释它们的区别。取代基对硝化产物邻、对位比率的影响，也可用这些因素和另一附加因素来解释，附加因素是取代基的大小，常称为位阻因素 (steric factor)。

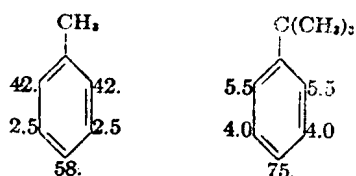
取代基根据它的大小，可以使进入的硝基不易接近邻位。取代基愈大，愈不易接近邻位，产物中的邻-对位比率就愈小。观察各种烷基苯硝化的结果，就可证实这种影响，如表 4 所示。

当烷基增大时，邻位取代产物的产率降低，且邻: 对的比率降低。对甲苯和叔丁基苯各

表 4 烷基苯硝化时生成产物的比例

	PhCH ₃	PhC ₂ H ₅	PhCH(CH ₃) ₂	PhC(CH ₃) ₃
邻 位	57	55	14	11.8
間 位	3.2	0	0	8.7
对 位	40	45	86	80

核位置上的反应速率（取对于苯一个位置上的反应速度为 1）可提出下面两者的比较关系：



极性效应 I 和 M 也会影响邻：对的比率，因为，它们会以不同程度传递到邻位和对位上去。诱导效应在邻位和对位一样强，或在邻位较强一些，而中介效应却在对位比在邻位强得多。因此，某一化合物，如果其中 + I 占优势，则硝化后的产物，比 + M 占优势的化合物，将得到较高的邻：对的比率。同理，-I 占优势的某化合物，它的硝化产物，比起 -M 占优势的化合物，将得到较低的邻：对的比率。现引用卤代苯硝化产物的例子来说明，如表 5 所示。

表 5 卤代苯的硝化产物

	PhF	PhCl	PhBr	PhI
邻位%	12	30	38	41
对位%	87	70	62	59

-I 效应，从 PhF 至 PhI 依次减弱，因此，相应地增加了邻位异构体的产率。

邻：对的比率也受硝化介质的影响，这一行为不能用鲁宾逊-英哥耳德 (Robinson-Ingold) 的理论来解释。苯胺和酰替苯胺在几种不同硝化介质中硝化后所得异构物分配的结果，如表 6 所示。

表 6 苯胺和酰替苯胺的硝化*

用溶于冰醋酸中的 80% HNO₃ 进行硝化

胺	%			比 率 邻 : 对
	对 位	邻 位	間 位	
游离胺	64	36	..	1 : 1.8
乙酰胺	70	30	..	1 : 2.3
苯甲酰胺	72	28	..	1 : 2.6
甲酰胺	74	26	..	1 : 2.8
氯乙酰胺	75	25	..	1 : 3.0
氨基草酰胺	79	21	..	1 : 3.8
甲苯磺酰胺	84	16	..	1 : 5.3

用溶于浓硫酸中的 94% HNO₃ 进行硝化 (續)

胺	%			比 率 邻 : 对
	对 位	邻 位	間 位	
游离胺	50	1	49	
乙酰胺	92	8	..	1 : 11.5
苯甲酰胺	93	7	..	1 : 13.3
甲酰胺	94	6	..	1 : 15.6
氯乙酰胺	96	4	..	1 : 24.0
氨基草酰胺	98	2	..	1 : 49.0
甲苯磺酰胺	98	2	..	1 : 49.0

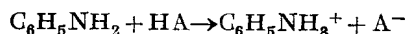
在硝酸中硝化

胺	%			比 率 (邻 : 对)
	对 位	邻 位	間 位	
苯胺硝酸盐	56	4	40	
乙酰胺	58	42	..	1 : 1.4
苯甲酰胺	60	40	..	1 : 1.5
甲酰胺	65	35	..	1 : 1.9
氯乙酰胺	73	27	..	1 : 2.7
草酰胺	85	15	..	1 : 5.7
甲苯磺酰胺	88	12	..	1 : 7.3

浓度 20°C; 时间 24 小时。

* 根据 Lauer, J. Prakt. Chem. 137, 175 (1933)。

用混酸硝化乙酰替苯胺便生成硝基乙酰替苯胺, 其中邻: 对的比率小于 0.1。在用硝酸作为硝化介质时, 这比率为 0.7, 如用在醋酐中的硝酸乙酰酯 ($\text{CH}_3\text{COONO}_2$), 则产物几乎全部为邻-硝基乙酰替苯胺。对这些结果尚未有满意的解释。苯胺在用混酸或硝酸硝化时, 所得间-硝基苯胺产率达 40—50%, 可按下列方式解释。在硝酸和硫酸等强酸中, 苯胺大部分是离解的。



由于 $-\text{NH}_3^+$ 取代基的 $-I$ 效应, 因此苯胺阳离子强烈地被钝化。硝化时将生成间位异构体。由于 $-\text{NH}_2$ 基的 $+M$ 效应, 游离胺将强烈地被活化, 因而会产生对位异构体。在相当弱的酸(醋酸)中, 苯胺阳离子的浓度比在强酸中低得多, 因此不会生成大量的间位异构体。

四、芳香族硝化的动力学和历程

硝化反应的动力学取决于反应介质。我们首先讨论一下在强硫酸中的反应。在这一系统中, 能以适当速率进行硝化的化合物, 是具有强 $-I$ 效应和强 $-M$ 效应的。硝基苯、萘醌和苯甲酸乙酯等。所有这些化合物的硝化速率, 都与加入的硝酸浓度和有机作用物的浓度成正比。

$$\text{速率} = K(\text{HNO}_3)(\text{ArH})$$

含水量对反应速率的影响, 如图 2 所示。

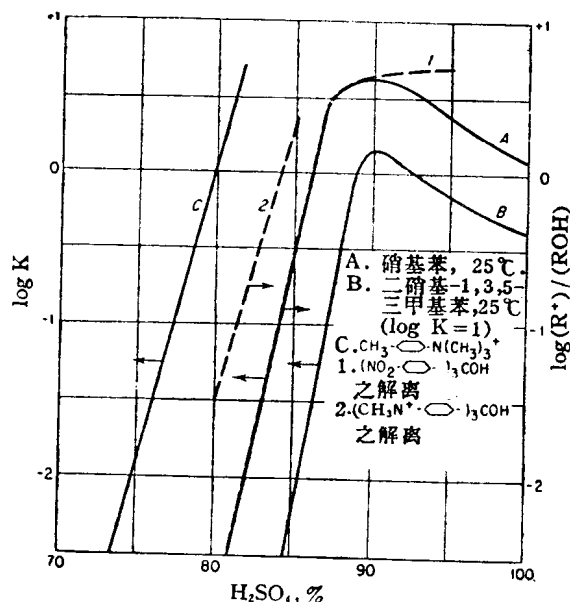
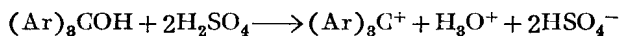


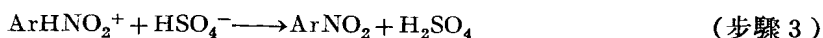
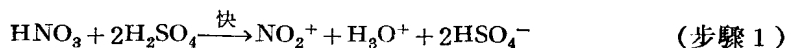
图 2 水对硝化速率和对三苯基甲醇离解的影响

随着硫酸浓度的增加, 反应速率迅速增高, 约在 90% 硫酸时, 达到一最高点, 以后在更高的硫酸浓度下, 反应速率又开始下降。韦斯塞迈尔(Westheimer)和卡拉希(Kharasch)⁽⁸⁾等首先提出, 在酸的浓度低于 90% 时, 反应速率随着酸强度的增加而增高的原因, 是由于硝酰离子浓度增加的缘故。如图 4-2 所示, 三对-硝基苯基甲醇离解的平衡常数, 也按速率常数同一方式增加。由于三苯基甲醇在硫酸中离解而生成正碳离子, 是与从硝酸中生成硝酰离子的方式相类似的。



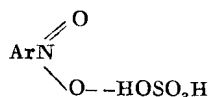
因此可以相信,两种离解常数对于酸的强度,应有类似的依赖关系。在硝化剂一节中对硝酰离子所得的有力证据,似乎可以证明这一结论。

一般公认且与数据相符的历程,可用下面一系列的反应来表示:



现在还留下对于 H_2SO_4 强度 $>90\%$ 时速率反而随酸强度的增加而降低的原因,未予解释了。以往认为,上述历程中的步骤(3)亦是慢的,并认为速率的降低是由于硫酸氢离子浓度降低的缘故,而硫酸氢离子可以用来从步骤(2)中所生成的带正电荷的中间产物中除去质子。从用同位素标记的芳香族作用物的实验来看,这一理论是很难接受的。如果除去氢是一个慢的步骤,那么以氘或氚替代氢的芳香化合物其硝化反应,应该进行得更慢。从实验得知,含氘化合物的硝化与含氢物质的硝化速率相同,这表明质子转移步骤决不是决定速率的步骤。

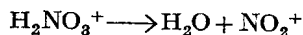
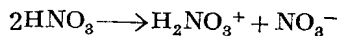
吉里斯皮(Gillespie)和米伦(Millen)⁽⁴⁾提出了一个对在较高酸度下速率降低的似乎合理的解释。有机作用物同硫酸之间发生的相互作用,会降低环上的电子云密度,因而降低了反应性。这个相互作用,可能是氢键的形成。硝基苯和硫酸之间的氢键,可写为,



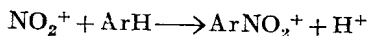
一个氢键的强度,随氢给予体酸度的增加而增加,在这个例子中,氢给予体是硫酸。因而可以预期降低酸中水的含量,将会增加酸与有机作用物间的相互作用,而使环上的电子除去得比较多。

在有机溶剂中的硝化 在有机溶剂硝基甲烷或醋酸中,用大大过量的硝酸进行硝化的过程动力学,取决于被硝化的芳香化合物。例如硝基苯或苯甲酸酯等化合物,具有强的钝化基团,在硝化时,硝化速率是与作用物的浓度成正比的,即是一级反应。比苯更活泼的化合物,例如甲苯、二甲苯和对-氯苯甲醚等,反应的速率同作用物的浓度无关,即反应是零级。具有零级动力学的所有作用物的反应速率,都是相同的。对于具有中等反应性的作用物,反应速率都与浓度有关,其动力学则介乎一级和零级之间。

这些结果的最合理解释如下:硝酰离子的生成可能是按下式发生的。

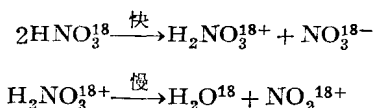


第一步表示一个质子从一个硝酸分子转移到另一个硝酸分子,这个步骤很快。第二步生成硝酰离子,其速率则与介质有关。象在强酸性、高极性溶剂如浓硫酸中看到的那样,这一步发生得很快。但在不太强的酸性介质如醋酸或硝基甲烷中,这一步骤可以相当慢。高度活泼的作用物在这些溶剂中,所具的零级反应动力学表明,硝化步骤

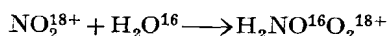


比 NO_2^+ 的生成速率快。同这一假设相符合的事实是所有这些高度活泼的化合物，都可以用和生成硝酰离子的同一速率进行硝化。在硝化低活泼性的芳香族作用物时，硝酰离子的生成较硝化步骤为快，速率即为硝化步骤所决定。这类中的各种化合物，以各自的特性速率进行反应。在硝化中等反应性的化合物时，两个步骤以几乎相等的速率进行。

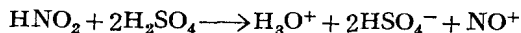
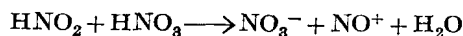
在含水硝酸中硝化 在含水硝酸中有相类似的行为⁽⁵⁾。高反应性的作用物具有零级动力学，低反应性的化合物在约 40% 克分子浓度的含水硝酸中具有一级动力学。活泼化合物的硝化速率同 O^{18} 在 HNO_3^{18} 和 H_2O^{16} 之间的交换速率相同。这就成为对在水溶液中是以硝酰离子进行硝化最令人信服的证明。硝酰离子的生成，是每一反应中决定速率的步骤。硝酸同水之间，氧的交换是依下列步骤发生的：



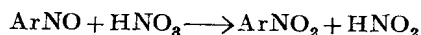
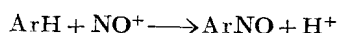
从上述反应生成的硝酰离子，立即与水发生反应：



亚硝酸对硝化的影响 在芳香族硝化中，亚硝酸或二氧化氮在某种场合下有抑制效应，而在另一些场合下却有催化作用。从不具有活性基团的化合物的硝化中发现了抑制效应，这些反应必须在强硝酸或混酸中才能进行。在这些介质中，亚硝酸会生成亚硝酰离子 NO^+ ：



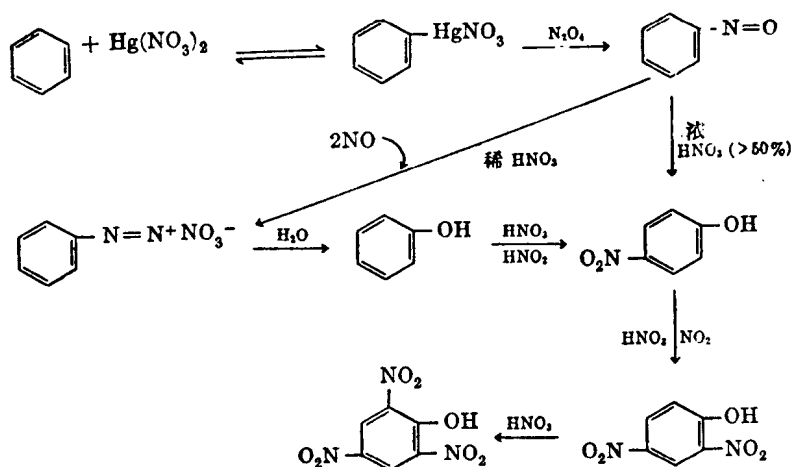
亚硝酰离子减低了硝酰离子的浓度（见 2 页上的方程式），因而亦降低了反应速度。催化作用是从活泼作用物，如苯甲醚或二甲基苯胺在相当弱的硝酸中，硝酰离子浓度低的情况下进行硝化时观察到的。催化作用是由于生成亚硝基化合物的缘故，亚硝基化合物按下式氧化成硝基化合物：



由于同硝酰离子相比较，亚硝酰离子是一种弱得多的亲电子试剂，因此它只能与反应性大的芳香族化合物如苯甲醚或二甲基苯胺等起反应。

因此用亚硝酸作为催化剂需要有两个条件：（1）作用物必须足够活泼，以便易于与被亚硝酰离子进行反应，（2）反应介质必须能使硝酰离子的浓度很低，因而能使亚硝酰离子对作用物的竞争有利。

氧化硝化 苯与约 50% 硝酸（其中含有 0.2 克分子硝酸汞）发生反应能生成二硝基苯酚和苦味酸达 85%，这是一个令人感觉兴趣的反应。这一过程称为氧化硝化。韦斯塞迈尔和他的同事曾指出⁽⁶⁾，这一反应是按下列步骤发生的：

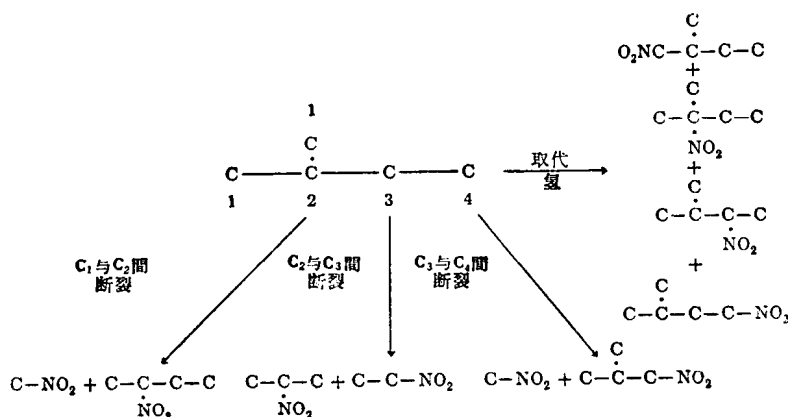


苯首先轉變成苯基硝酸汞，后者再与二氧化氮反应生成亚硝基苯。从反应混合物中已經分离出每一种中間产物。亚硝基苯可以按两种方式进行反应。在低于 50% 硝酸中，它与两克分子氧化氮反应生成苯基重氮硝酸盐，这一反应首先为班伯格 (Bamberger) 所发现。重氮盐被水轉變成苯酚，所得苯酚又逐步硝化成为最后产物。在硝酸浓度大于 50% 时，亚硝基苯毋須通过重氮化合物，就可直接轉變成对-硝基苯酚。对-硝基苯酚然后进一步硝化成为二硝基苯酚和苦味酸。

五、烷烴的硝化

气相反应 同容易与亲电子試剂如硝酰离子进行反应的芳香族烴一对比，烷烴对这些試剂很不活泼。在另一方面，烷烴却容易与某些原子或自由基进行反应。这些化合物的硝化反应如工业上所实际采用的是在溫度 350—450°C 的气相中进行的；毫无疑问，这是一种自由基反应。虽然氧化氮亦能使用，但一般都应用 70% 或略低于 70% 的硝酸。涉及烷基自由基反应的特征是，所生成的产物是多种多样的。从 2-甲基戊烷的硝化可以清楚地看出，在硝化中任何鍵都可断裂，并即在断裂处引入一个硝基，因而可以生成一切可能的一硝基产物。这些产物是：硝基甲烷、硝基乙烷、2-硝基丙烷、2-硝基丁烷、1-硝基异丁烷、1-硝基-3-甲基丁烷和 2-硝基-3-甲基丁烷等。

异戊烷的硝化产物



硝化只生成一硝基烷烃，并不生成大量的多硝基化合物。虽如上所述，碳骨架发生开裂，但并未发生碳骨架的重排。

反应是将反应物通过反应室在流动系统中进行的。所得产物可进行冷凝和蒸馏。从系统研究的結果，发现以下的事实⁽⁷⁾。

1. 有一个可获得最高产率的最适宜温度。应用丁烷和浓硝酸，其克分子比为 15:1，接触时间 1.6 秒，所得结果列于下表中：

温度°C.....	405	425	435
硝酸转化%.....	15	36	22
RNO ₂ 产率%：以丁烷为基准.....	1	2.9	1.4

2. 加入氧，可增加以硝酸为基准的产率，但也增加了丁烷的氧化。这些影响如图 3 所示。氧也会增加硝基甲烷和硝基乙烷的产率，但会降低硝基丁烷的产率。增加反应器的表面：容积的比至 300，就有可能略微提高硝酸的转化，并显著改进以丁烷消耗为基准的产率。当 O₂:HNO₃=1 时，以丁烷消耗为基准的产率可以从 32% 增至 45%。在氧存在下，用蒸汽作为稀释剂，也能缓和氧的氧化影响，并有助于转化率的进一步提高。

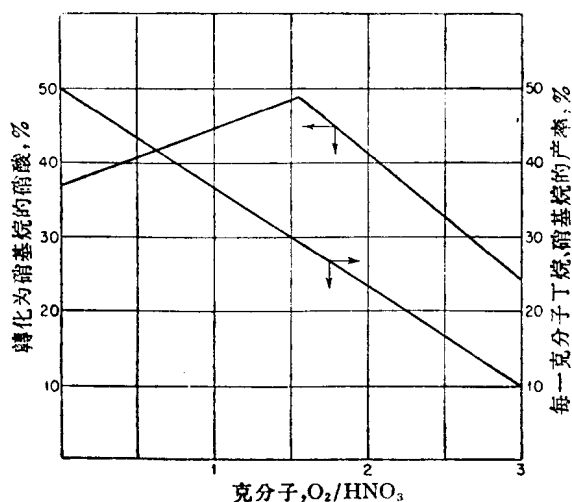


图 3 氧对丁烷硝化的影响（丁烷：硝酸比率=15, T=425°C）

表 7 NO₂ 和硝酸的优缺点

	NO ₂	HNO ₃
产率，以烷为基准	较高	较低
产率，以 N 为基准	较低	较高
最适宜温度	较低	较高
最适宜接触时间	较长	较短
副产物：		
CO+CO ₂	较高	较低
烯烃	较低	较高
醛和酮	较低	较高
氮	较低	较高
经济效果	较小	较大

3. 二氧化氮也能与烷烃反应生成硝基烷。在温度 325°C，接触时间 1.9 分钟，丙烷：硝酸=4.2 时，NO₂ 的转化率是 16.6%，而以烷克分子为基准的产率为 51%。加入氧会降低最适宜的温度，并能提高转化率和产率。在温度 285°C，接触时间 3 分钟，O₂:NO₂=0.75 时，转化率是 29% 和产率是 71%。表 7 列出了 NO₂ 和硝酸的优缺点。

4. 溴对烷烃在应用硝酸以生产硝基烷时，对产率和转化率都有利。在温度 423°C，接触时间 1.5 秒，反应物按以下比率即丙烷：O₂=8.2，丙烷：硝酸=9.9，水：硝酸=15 和 Br₂:HNO₃=0.015 时，硝酸转化率是 47.7%，以丙烷为基准的产率是 55.5%。其他产物的产率如下：CO₂=0%，CO=3.6%，C₃H₆=9.7%，C₂H₄=4.1% 及醛和酮=27%。氯的影响与溴相似。

5. 高度枝化的烃类，在硝化时要比枝化少的异构体的裂解微少些。相应地，有高度枝

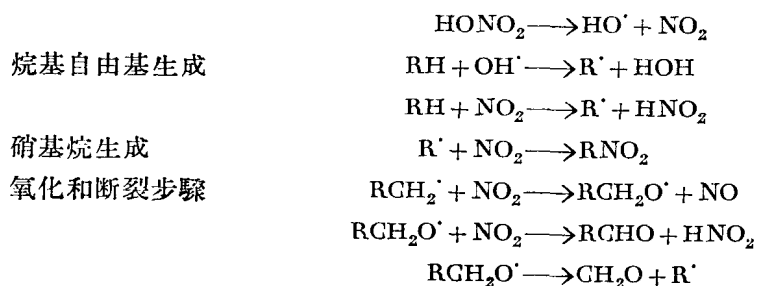
化结构的物质进行硝化时,对氢的取代反应有利。参阅表8的数据,其中以丁烷和戊烷的各种异构体的硝化作比较,就可以看出,从裂解所得产物与从氢取代所得产物两者的克分子比率,是随碳骨架枝化的增高而降低的。

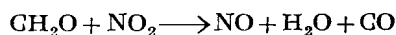
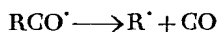
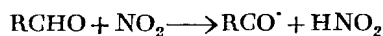
表8 烷烃的硝化: 所得产物与分枝对裂解反应的影响

烃	温度 °C	产物的克分子 %	比率 裂解产物: 取代产物
丁 烷	420	10.5 硝基甲烷 15.8 硝基乙烷 5.3 1-硝基丙烷 44.2 2-硝基丁烷 24.2 1-硝基丁烷	0.463
2-甲基丙烷	420	5.8 硝基甲烷 23.1 2-硝基丙烷 7.0 2-甲基-2-硝基丁烷 64.1 2-甲基-1-硝基丙烷	0.407
正-戊烷	400	2.3 硝基甲烷 10.9 硝基乙烷 16.7 1-硝基丙烷 12.8 1-硝基丁烷 18.9 1-硝基戊烷 18.2 2-硝基戊烷 20.2 3-硝基戊烷	0.745
2-甲基丁烷	420	3.9 硝基甲烷 8.8 硝基乙烷 16.1 2-硝基丙烷 9.8 { 2-甲基-1-硝基丙烷 2-硝基丁烷 12.2 2-甲基-2-硝基丁烷 14.0 3-甲基-2-硝基丁烷 24.1 2-甲基-1-硝基丁烷 11.1 3-甲基-1-硝基丁烷	0.628
2,2-二甲基丙烷	410	14.0 硝基甲烷 13.0 2-甲基-2-硝基丙烷 73.0 2,2-二甲基-1-硝基丙烷	0.370

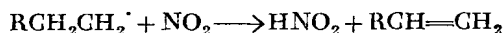
6. 氢取代的温度系数系按伯>仲>叔的次序,取代速率在低温时其次序恰相反。如反应温度增高,速率就趋向于接近相等。

在烷烃的硝化中,可能涉及下列各步骤:





烯烴生成



液相硝化 由于产率低轉化率低，且会发生不希望的副反应，因此，液相硝化較气相硝化的重要性为小。

烴类的主要液相硝化反应，是氢原子被硝基所取代。还没有証据能証明液相硝化反应能和气相反应一样地涉及烷基的取代。在一般情况下，产物的易于生成是依叔>仲>伯硝基烴的次序的。由于烷烴与硝化介质的互溶度低，反应一般进行得較慢。由于沸点高，較高級的烴类就可在較高溫度下进行硝化，因此，它的硝化速率比低分子量烴的硝化速率更快。

开始生成的一硝基烴較烴更容易溶解在硝酸中，并能进一步反应，一方面生成多硝基烴，另一方面，生成分解和氧化的产物，包括脂肪酸、醇类和碳的氧化物等。

伴随氧化作用，会造成大量硝酸的还原为元素氮，后者不能用再氧化法进行回收，因而对这一过程的工业化带来了經濟上的障碍。

杜邦公司曾从环己烴的硝化制得硝化环己烴。环己烴可以进行硝化和氧化反应生成硝基环己烴和己二酸以及少量的戊二酸和丁二酸等。加入二氧化氮可以加速硝化反应。本过程可以在液相中連續操作，应用 45—75% 硝酸，溫度 100—200°C，压力为 2—10 大气压。这一过程特别感兴趣的是，从环烷烴生成的氧化产物，一般是对称二羧酸类，它們在工业上很重要。

用硝酸使 2-硝基丙烴进行硝化以制 2,2-二硝基丙烴的反应，已由商业溶剂公司(Commercial Solvents Corp.)以中間工厂規模的产量进行生产。反应是在不銹鋼容器内进行的，溫度 204—232°C，压力 900—1200 磅/吋²，硝酸(70%)对于 2-硝基丙烴的克分子比为 1:1，空速为 1.0。在这些条件下，2-硝基丙烴的单程轉化率达 11—14%；以再循环的 2-硝基丙烴为基准的最終产率可以大大地高于 50%。在这一硝化反应中，溫度是最重要的参数：在回流溫度下(1 大气压)，不发生硝化反应；在溫度为 260—302°C 时，氧化反应变得显著，并会发生猛烈的爆炸。在高压下，2,2-二硝基丙烴的产率增高；但是，在压力高于 1200 磅/吋² 时，过程的效率并无改进。应用較低的 2-硝基丙烴对硝酸的克分子比，对轉化成 2,2-二硝基丙烴是有利的；但是，2,2-二硝基丙烴会发生大量的氧化和分解，因而降低了 2,2-二硝基丙烴的产率。增加硝酸克分子比的影响，可以利用增加水(作为稀释剂)的量而得到改进；利用此法，可以保持优良的单程轉化率，而产率的损失极小。

当液相的高級烴用硝酸在气相下进行硝化时，反应便能在相当低的溫度下很平稳地进行。可用簡單而有效的方式将硝酸通过浸沒在要进行反应的烷烴中的蛇管内来完成反应物的混合。烴应保持在高于 121°C (65—70% 硝酸的最高沸点) 的溫度，而进入的汽化硝酸可通过多孔板进行扩散，并使鼓泡通过料液。表 9 列示用这一方法在 180—190°C 下硝化正-十二烴所得的結果⁽⁸⁾。

在溫度为 160—180°C 下硝化癸烴、十六烴和十八烴等，可以得到类似的各种反应产物。上列数据表明，当硝酸对烷烴的比率較高时，結果会使生成多硝基化合物和脂肪酸占优势。当硝酸：烷烴的比率降为 1:2 时，发现只用去 42% 的烷烴，其主要产物是一硝基十二烴。