

文章编号: 1006-9941(2007)05-0505-04

## 表面活性剂催化间二甲苯的硝化反应研究

宋艳民, 陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了研究表面活性剂在硝化反应中的作用,以间二甲苯为研究对象,在混酸硝化体系中,考察了表面活性剂种类、用量、表面活性剂存在时的混酸强度和反应温度等因素对硝化反应的影响。结果表明,加入表面活性剂后,间二甲苯硝化的区域选择性和转化率明显提高,产物中的2,4-二甲基硝基苯与2,6-二甲基硝基苯的比例提高到11.8,转化率达到100%。

**关键词:** 有机化学; 表面活性剂; 硝化; 区域选择性; 间二甲苯

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

提高有机合成产物的选择性,减少甚至消除有机合成过程中的环境污染,即实现有机化合物的绿色合成工艺,具有经济和环境的三重效益,是目前合成化学的研究热点<sup>[1]</sup>。

芳烃化合物的硝化反应常用混酸法,由硫酸提供质子使 $\text{HNO}_3$ 产生硝酰正离子( $\text{NO}_2^+$ ),进而 $\text{NO}_2^+$ 与芳烃反应生成硝基化合物。硅酸盐、沸石、Nafion-H固体超强酸和杂多酸等催化剂在硝化反应中均得到了较好的结果<sup>[2]</sup>。

表面活性剂作为催化剂已经在水解<sup>[3]</sup>、Diels-Alder反应的区域选择性<sup>[4]</sup>、芳烃的亲核取代<sup>[5]</sup>、还原<sup>[6]</sup>、氧化<sup>[7]</sup>等反应中得到了应用,并很好地提高了反应的转化率、速率和选择性。本试验主要以间二甲苯为研究对象,考察了表面活性剂对硝化反应的影响,发现这种情况下的硝化具有较高的选择性,将2,4-甲基硝基苯的选择性由文献[8]报道的86%提高到了92.2%,并且减少了硫酸的用量,转化率也有一定的提高,这对使用硝化方法制备含能材料具有重要意义。

### 2 实验

#### 2.1 原料和仪器

间二甲苯(AR)、稀硝酸(浓度为65%)、浓硫酸(浓度为98%)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS,60%)、十二烷基硫酸钠(SDS,AR)、十二烷基磺酸钠(SDSN,

AR)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,AR)、甲基三辛基氯化铵(MTCAC,AR)、苜基三甲基氯化铵(BTAC,AR);气相色谱仪(Agilent GC-820,离子火焰检测器;30 m × 0.32 mm × 0.5 μm HP-Innowax 色谱柱,美国安捷伦公司)。

#### 2.2 实验操作

将25 mL(0.2 mol)间二甲苯和一定量的表面活性剂置于配有电动搅拌、滴液漏斗和温度计的250 mL四口烧瓶中,缓缓滴加已经配制好的混酸,控制反应温度低于30℃。滴毕后水浴升温至所需温度,保温3 h。将反应液分液,有机相用 $\text{NaHCO}_3$ 溶液调至中性,干燥,取样经气相色谱分析。气相色谱分析采用内标法,基准物为甲苯。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 硝化强度和反应温度对选择性的影响

在不加表面活性剂时,通过改变反应的硝化强度 $\varphi$ 和反应温度做空白实验,实验条件为:间二甲苯:硝酸=1:1.05(摩尔比),间二甲苯0.1 mol,滴加2.5 h,控温25~30℃,在一定温度下保温3 h。实验结果见表1。

结果表明,在硝酸过量5%前提下硝化强度和反应温度对间二甲苯硝化的选择性影响很小,但随着硝化强度 $\varphi$ 值增大和反应温度提高,转化率逐渐提高。 $\varphi$ 值增大即增加硫酸用量时,可以提高转化率;硝化反应是放热反应,降低温度有利于反应进行,但适当提高温度可以加快反应速率和转化率<sup>[9]</sup>。

#### 3.2 反应条件的选择

在反应条件的选择中,设计了三因素三水平的正交实验来考察,选用 $L_9(3^4)$ 进行表头设计(见表2),

收稿日期: 2006-11-29; 修回日期: 2007-05-14

作者简介: 宋艳民(1981-),男,在读研究生,主要从事选择含能材料、有机医药、药物中间体的研究。

通讯联系人: 陆明,博士生导师, e-mail: luming@mail.njust.edu.cn

正交实验计算见表3,影响选择性的正交实验结果见表4,方差分析如表5所示。

表1 硝化强度和反应温度对间二甲苯硝化反应的影响

Table 1 Effect of nitro-sulfuric acid strength and temperature on the nitration of *m*-xylene

No.	nitro-sulfuric acid strength/ $\varphi$	temperature / $^{\circ}\text{C}$	selectivity/%		A/B ratio	conversion /%
			A	B		
1	58	10	83.9	16.1	5.2	65.4
2	62	10	83.4	16.6	5.0	59.2
3	66	10	83.7	16.3	5.1	67.2
4	70	10	82.6	17.4	4.7	75.1
5	72	10	82.7	17.3	4.8	82.7
6	74	10	82.3	17.7	4.6	93.0
7	76	10	82.3	17.7	4.6	98.5
8	78	10	82.0	18.0	4.6	96.4
9	66	20	82.6	17.4	4.7	81.5
10	66	30	83.2	16.8	5.0	84.1
11	66	40	82.5	17.5	4.7	85.3
12	66	50	83.9	16.1	5.2	86.3
13	66	60	83.5	16.5	5.1	87.6
14	66	70	82.8	17.2	4.8	91.3

Note: A denotes 2,4-dimethylnitrobenzene; B denotes 2,6-dimethylnitrobenzene.

表2 正交实验的因素与水平表

Table 2 Orthogonal experimental factors and levels

levels	factors		
	A nitro-sulfuric acid strength/ $\varphi$	B temperature / $^{\circ}\text{C}$	C mass of surfactant /g
1	55	30	0.1
2	65	40	0.3
3	75	50	0.5

表3 正交实验计算表

Table 3 Orthogonal experimental calculation

No.	factors				yield /%
	A	B	C	error	
1	1	1	1	1	90.1
2	1	2	2	2	92.2
3	1	3	3	3	91.4
4	2	1	2	3	82.5
5	2	2	3	1	83.9
6	2	3	1	2	88.5
7	3	1	3	2	82.1
8	3	2	1	3	87.2
9	3	3	2	1	90.4
$K_{1j}$	273.7	254.7	265.8	264.4	$\sum y_i = 788.3$
$K_{2j}$	254.9	263.3	265.1	262.8	
$K_{3j}$	259.7	270.3	257.4	265.7	
$\bar{K}_{1j}$	91.2	84.9	88.6	88.1	
$\bar{K}_{2j}$	85.0	87.8	88.4	87.6	
$\bar{K}_{3j}$	86.6	90.1	85.8	88.6	
$R_j$	6.2	5.2	2.8	1.0	

表4 正交实验结果

Table 4 Result of orthogonal experiments

No.	A	B	C	error
M1	273.7	254.7	265.8	264.4
M2	254.9	262.5	264.3	262.8
M3	259.7	271.1	258.2	265.7
S	63.6	40.7	13.5	3.6
$T = 788.3$				

表5 收率的方差分析表

Table 5 Analysis of variance

sources of variation	S	f	V	F	critical value	sig.
A	63.6	2	31.8	47.5	$F_{0.975} = 39.00$	**
B	40.7	2	20.4	33.5	$F_{0.95} = 19.00$	*
C	13.5	2	6.8	8.06	$F_{0.90} = 9.00$	
error	1.34	2	0.67			

Note: \* denotes significancy.

显著性检验结果为:因素A影响非常显著,因素B影响显著,因素C影响不显著,根据方差分析表可知 $A_1B_3C_1$ 为最优组合。对于重要因素,选它的好水平,以达到较好的效果;对于不重要的因素,可根据节约、方便等来选取它们的水平。依据这一原则,结合正交实验数据可看出:硝化强度为最重要的因素,应控制在 $\varphi = 55$ 左右。另外,反应温度也有较为显著的影响,当温度为 $50^{\circ}\text{C}$ 时有较好的选择性。而表面活性剂的用量则对反应影响不显著。为了研究各因素对反应的影响并对表面活性剂在硝化反应种的机理进行研究,在最优反应条件的基础上进行了单因素实验。

### 3.3 表面活性剂的用量对选择性的影响

在相同条件下,加入同一种表面活性剂时,考察了表面活性剂的用量对硝化反应的影响,实验条件为:间二甲苯:硝酸 = 1 : 1.05 (摩尔比),间二甲苯 0.1 mol,  $\varphi = 55$ ,滴加 2.5 h,控温  $25 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ,保温温度  $50^{\circ}\text{C}$ ,保温 3 h。实验数据见表6。

由表6可知:SDBS, SDS, MTCAC 三种表面活性剂随着加入量的增大,2,4-二甲基硝基苯的选择性逐渐提高,但转化率有降低趋势。这可能由于表面活性剂在浓度超过 CMC 并继续增大时,形成的胶束类型发生了改变,使得胶束与 $\text{NO}_2^+$ 或 $\text{H}_2^+\text{NO}_3$ 形成更大的络合物,位阻的增大使得硝化的区域选择性更加有利于生成2,4-二甲基硝基苯;同时,由于胶束浓度的增大,对硝酰阳离子形成了一定的包覆作用而减少了其与底物的接触机会,使得反应的转化率有降低的趋势。SDSN, CTAB, BTAC 三种表面活性剂的加入量对选择

性和转化率的影响没有明显规律,这可能与其自身性质有关,有待于进一步研究。

表6 表面活性剂的用量对间二甲苯硝化反应的影响

Table 6 Effect of different mass of surfactant on the nitration of *m*-xylene

No.	type	mass /g	selectivity/%		A/B ratio	conversion /%
			A	B		
1	SDBS	0.1	87.7	12.3	7.1	85.2
2		0.3	90.2	9.8	9.2	77.2
3		0.5	91.2	8.8	10.4	77.4
4	SDS	0.1	85.5	14.5	5.6	90.0
5		0.3	87.6	12.4	7.1	86.1
6		0.5	90.1	9.9	9.1	81.1
7	SDSN	0.1	88.6	11.4	7.8	87.7
8		0.3	92.2	7.8	11.8	100
9		0.5	91.0	9.0	10.1	100
10	CTAB	0.1	85.7	14.3	6.0	92.2
11		0.3	86.9	13.1	6.6	84.5
12		0.5	87.4	12.6	6.9	88.2
13	MTCAC	0.1	85.5	14.5	5.9	88.9
14		0.3	87.8	12.2	7.2	81.5
15		0.5	90.4	9.6	9.4	73.9
16	BTAC	0.1	86.6	13.4	6.5	87.8
17		0.3	86.9	13.1	6.6	85.9
18		0.5	86.0	14.0	6.1	91.9

Note: A denotes 2,4-dimethylnitrobenzene; B denotes 2,6-dimethylnitrobenzene.

### 3.4 表面活性剂存在时混酸强度对选择性的影响

为了研究表面活性剂对间二甲苯硝化选择性的影响,在50℃时,在反应体系中加入0.1g十二烷基磺酸钠,此时改变硝化强度和反应温度来考察其对间二甲苯选择性的影响,实验结果见图1和图2。

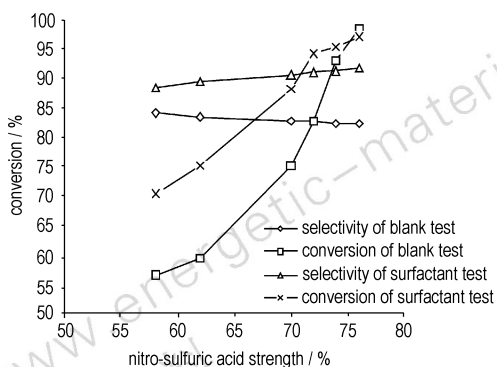


图1 硝化强度对间二甲苯硝化反应选择性和转化率的影响

Fig.1 Effect of mixed-acid strength on the selective and conversion of *m*-xylene in nitration

由图1可知:空白实验中间二甲苯硝化的选择性受硝化强度的影响很小,而转化率随硝化强度的增大

而提高;加入表面活性剂后,选择性明显提高,转化率随硝化强度的增加而增大,在一定的硝化强度范围内,转化率明显高于空白实验,但当 $\varphi > 74$ 时转化率与空白实验无明显差异,这可能是由于硝化强度过高使表面活性剂的催化效果得不到体现。

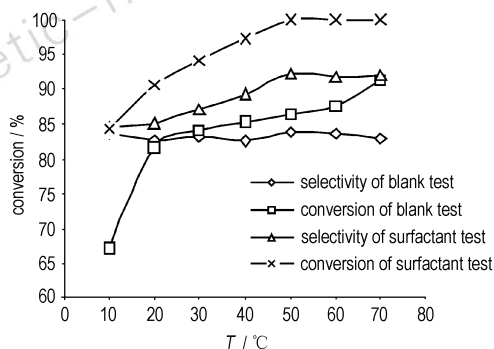


图2 反应温度对间二甲苯硝化反应选择性和转化率的影响

Fig.2 Effect of temperature on the selective and conversion of *m*-xylene in nitration

由图2可知:空白实验中间二甲苯硝化的选择性受温度的影响很小,转化率随温度的升高而提高;加入表面活性剂后,选择性随温度的升高而不断提高,且明显高于空白实验;转化率的变化规律与空白实验基本一致,均随温度的升高而增加,但加入表面活性剂后,转化率明显高于空白实验。

### 3.5 表面活性剂的类型对间二甲苯选择性的影响

为寻找具有最佳选择性效果的表面活性剂,在最优实验条件下使用了不同类型的表面活性剂,实验数据见表7。

表7 表面活性剂的类型对间二甲苯硝化反应的影响

Table 7 Effect of different type of surfactant on the nitration of *m*-xylene

No.	surfactant	selectivity/%		A/B ratio	conversion /%
		A	B		
1	SDBS	90.7	9.3	9.8	77.1
2	SDS	86.9	13.1	6.6	88.8
3	SDSN	90.8	9.2	9.9	90.8
4	CTAB	87.1	12.9	6.8	85.8
5	MTCAC	89.2	10.8	8.3	78.6
6	BTAC	86.1	13.9	6.2	86.8

Note: A denotes 2,4-dimethylnitrobenzene; B denotes 2,6-dimethylnitrobenzene.

由表7可知:阴离子型表面活性剂具有较好的选择性,使2,4-二甲基硝基苯的选择性达到了90.8%,不同的平衡离子对硝化选择性影响不大。这可能是由

于表面活性剂的阴离子与 $\text{NO}_2^+$ 或 $\text{H}_2^+\text{NO}_3$ 结合,形成分子络合物,从而增大了硝酰阳离子进攻间二甲苯的位阻,使得2,4-二甲基硝基苯更易形成;阳离子型表面活性剂的电荷效应使得苯环上的电荷分布趋于均匀化,增强了邻位的选择性。不加表面活性剂时硝化反应在两相界面上进行,放出的热量由于不能及时转移而使局部受热造成硝酸分解,而加入表面活性剂后由于其起到相转移作用增大两相接触面积而避免了局部剧烈放热。此外,由于表面活性剂的存在使得底物和硝酰阳离子在胶束的内部进行反应,生成的少量水不断地排到胶束外,保证了硝化的强度,使得反应的转化率有所提高。

#### 4 结 论

通过各种表面活性剂的尝试和单因素实验发现,在硝化强度为55,反应温度为50℃的硝化条件下加入0.1g十二烷基磺酸钠,不仅将间二甲苯的区域选择性产物2,4-二甲基硝基苯提高到92.2%,使得2,4-/2,6-二甲基硝基苯的比例由6.1提高到11.8,而且转化率达到100%。表面活性剂形成的胶团催化是近年发展起来的一项催化技术,由于其高效、环保能影响反应的立体选择性等优点,已引起人们的广泛兴趣<sup>[10]</sup>,本文也证实表面活性剂对硝化反应的区域选择性、转化率都起到了很好的作用,在利用硝化反应制备含能材料的应用中具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] 程广斌,吕春绪.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  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  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  catalysts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2002,10(4): 168-170.

- [2] 史鸿鑫,陈华,项斌,等. 分子筛催化芳烃硝化反应性能研究[J]. 工业催化,2003,11(4): 32-34.  
SHI Hong-xin, CHEN Hua, XIANG Bin, et al. Investigation on zeolite catalyzed aromatics nitration[J]. *Industrial Catalysis*,2003,11(4): 32-34.
- [3] Kwan C Y, Chu W. Reaction mechanism of photoreduction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in surfactant micelles[J]. *Ind Eng Chem Res*,2005,44:1645-1651.
- [4] David A Jaeger, Dan Su, Abdullah Zafar. Regioselectivity control in Diels-Alder reactions of surfactant 1,3-dienes with surfactant dienophiles[J]. *J Am Chem Soc*,2000,122: 2749-2757.
- [5] Mariano N Correa, Edgardo N Durantini, Juana J Silber. Influence of anionic and cationic reverse micelles nucleophilic aromatic substitution reaction between 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene and piperidine[J]. *J Org Chem*,2000,65: 6427-6433.
- [6] Semagina N V, Bykov A V, Sulman E M, et al. Selective dehydro-linalool hydrogenation with poly(ethylene oxide)-block-poly-2-vinylpyridine micelles filled with Pd nanoparticles[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,2004,208(1-2): 273-284.
- [7] Zhu J, Tsang S C. Micellar catalysis for partial oxidation of toluene to benzoic acid in supercritical  $\text{CO}_2$ : Effects of fluorinated surfactants[J]. *Catalysis Today*,2003,81(4): 673-679.
- [8] Mannepalli L K, Boyapati M C, Nadakuditi S K, et al. Beta zeolite: An efficient and eco-friendly catalyst for the nitration of o-xylene with high regio-selectivity in liquid phase[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,2005,229: 67-70.
- [9] 陈虎魁,金建平. 2,4和2,6-二甲基硝基苯制备方法的改进[J]. 染料工业,2000,37(2): 19-20.  
CHEN Hu-kui, JIN Jian-ping. An improved method of the preparation of 2-nitro-m-xylene and 4-nitro-m-xylene[J]. *Dyestuff Industry*,2000,37(2): 19-20.
- [10] 王关兴,徐宝财. 胶团催化在化学反应中的应用研究进展[J]. 精细化工,2005,22:1-3.  
WANG Guan-xing, XU Bao-cai. Research progress in application of micellar catalysis to chemical reaction[J]. *Fine Chemicals*,2005,22: 1-3.

### Surfactant-Catalyzed *m*-xylene Nitration

SONG Yan-min, LU Ming

(Chemistry Engineering College, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** For studying the effects of surfactant in the nitration of *m*-xylene, the influence of the types and the amount of the surfactant, strength of nitro-sulfuric acid and reaction temperature were investigated. The results show that surfactant improves the selectivity and the conversion of the nitration of *m*-xylene. Under the optimized reaction conditions, the ratio of 2,4-dimethylnitrobenzene to 2,6-dimethylnitrobenzene is 11.8, and the conversion of the nitration of *m*-xylene can reach 100%.

**Key words:** organic chemistry; surfactant; nitration; regioselectivity; *m*-xylene