

КИНЕТИКА НИТРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА 100-ПРОЦ. АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТОЙ СИСТЕМЫ ДРУГИМИ МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Б. В. ТРОНОВ, Х. А. ЛЕЛЬЧУК

Все теории, объясняющие механизм процесса нитрования. А. В. Топчиев разделяет на две основные группы [1]. К одной группе он относит все теории, которые исходят из допущения, что нитрующим агентом является молекула азотной кислоты, соединяющаяся с ароматическим соединением в первичный комплекс, в дальнейшем распадающийся на нитросоединение и воду. При этом предполагается, что присоединение азотной кислоты может происходить или к двойным связям ароматического ядра (Виланд), или же, наоборот, ароматическое ядро присоединяется к молекуле азотной кислоты (Тронов, Наметкин и Забродина, Михаэль и Карлсон).

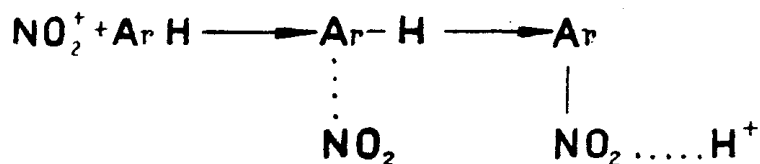
К другой группе можно отнести теории, в основу которых положено допущение, что в системе ароматическое соединение — азотная кислота нитрующими агентами являются: димер азотной кислоты, комплекс ее с серной кислотой или катионы, возникающие из двух молекул азотной кислоты или в смеси азотной и серной кислот (Ганц, Ланц, Тронов, Усанович, Титов и др.).

Многими авторами высказывалась мысль о нитровании через нитроний — ион NO_2^+ , но только в 1946 году эти представления были подкреплены экспериментально и окончательно подтверждено существование нитроний-иона [2—7].

Механизм присоединения нитроний-иона к ароматическому кольцу и отщепления протона представляют в настоящее время следующим образом [2, стр. 226]:



Первую стадию этого процесса следует еще расчленить:



Сначала нитрониевый катион комплексно присоединяется к углероду бензольного кольца, что должно происходить очень быстро. Далее следует более или менее медленный переход комплексной связи углерода с азотом в валентную, а водород в виде протона перемещается к кислородному атому.

Настоящая работа нами была поставлена с целью изучить процесс нитрования нитробензола абсолютной азотной кислотой.

Известно, что нитробензол нитруется дальше значительно труднее бензола. Причиной этого может быть повышение устойчивости молекулы благодаря уменьшению электронной плотности всех звеньев бензольного кольца под влиянием нитрогруппы. Такое влияние, несомненно, должно проявляться. Но возможна и вторая причина, именно связывание нитрующего реагента (самой ли HNO_3 , ее димера или нитрониевого катиона) нитрогруппой в комплекс, что должно мешать действию реагента на углеводородные звенья.

Чтобы выяснить, имеет ли место образование таких комплексов, мы решили провести кинетическое исследование данной системы, а также исследование с помощью ряда физико-химических методов анализа. Изучены вязкость, плотность, электропроводность и показатель преломления.

Экспериментальная часть

Для исследования применялась химически чистая абсолютно безводная азотная кислота удельного веса 1,5477 при 0°C . Такую кислоту мы получали по методу, предложенному К. П. Мищенко [8].

В специальной установке под вакуумом многократно (до 4 раз) отгоняли смесь химически чистой азотной кислоты уд. веса 1,4 с химически чистой серной кислотой уд. веса 1,84 на водяной бане при температуре $25-40^\circ\text{C}$ при остаточном давлении 25—30 мм рт. ст.

Нитробензол применяли двойной перегонки $d_4^{20} = 1,2034$ и температурой кипения $210,9^\circ$ при 765 мм рт. ст.

Кинетическое исследование проводили при трех температурах — при 0° , 10° и 20°C в соответствующих термостатах. Регулирование температуры в термостатах при 0° и 10°C проводилось с точностью $\pm 1^\circ$, а в термостате на 20° с точностью $\pm 2^\circ$.

Нами были исследованы смеси нитробензола с азотной кислотой в следующих соотношениях: на одну молекулу нитробензола 0,5; 1; 2; 3; 4 молекулы азотной кислоты.

Во всех случаях эквивалентное количество нитробензола в стеклянной колбочке с притертой пробкой замораживали при 0°C и затем добавляли в колбочку, не вынимая последнюю из термостата, эквивалентное количество азотной кислоты с температурой 0°C . Под влиянием выделяющегося тепла нитробензол плавился и получалась однородная смесь. Температура при сливании повышалась незначительно, на $1-2^\circ$, и тут же смесь очень быстро охлаждалась снова до 0° . После этого смесь оставляли в термостате для дальнейшего исследования или переносили в термостаты с другой температурой. Такое сливание компонентов предохраняло от большого разогревания, которое, как показали

отдельные опыты, вело к значительному повышению скорости нитрования в начальный момент.

За скоростью нитрования мы следили по расходу азотной кислоты. Для этого через определенные промежутки времени отбирали пробы и титровали раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Титрование проводили с фенолфталеином. Раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ предпочли раствору NaOH , так как с ним проще достигается гарантия отсутствия CO_2 .

Вязкость, плотность и электропроводность системы азотная кислота—нитробензол изучали при 0 и 10° , показатель преломления при 10°C . Точность регулирования температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда закрытого типа для летучих жидкостей. Сливание нитробензола с азотной кислотой проводили так, как описано выше при кинетическом исследовании.

Обсуждение результатов

Данные кинетического исследования приведены графически на рис. 1, 2 и 3.

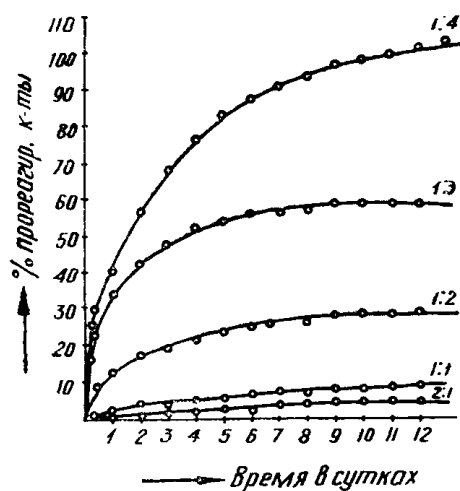


Рис. 1. Скорость нитрования при 0°C в системе $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{—HNO}_3$ при мольных соотношениях: 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4.

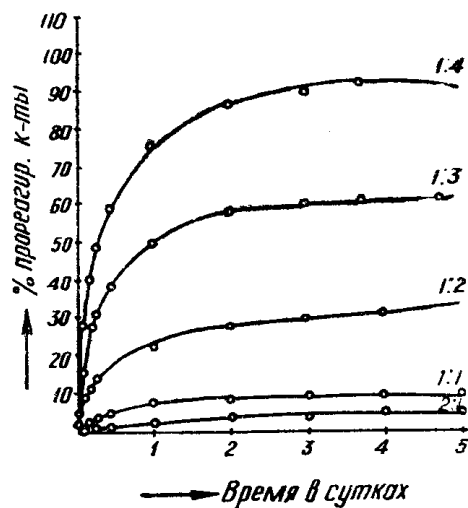


Рис. 2. Скорость нитрования при 10°C в системе $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{—HNO}_3$ при мольных соотношениях: 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4.

Процент израсходованной кислоты подсчитан в системах с отношением $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{:HNO}_3=2:1$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{:HNO}_3=1:1$ к общему количеству кислоты во взятой пробе, а в системах с отношением 1:2; 1:3, 1:4 к одному молю кислоты, т. е. к стехиометрическому количеству из расчета на образование динитробензола.

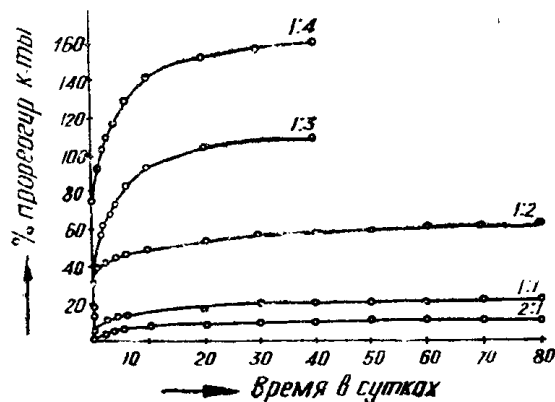


Рис. 3. Скорость нитрования при 20°C в системе $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{—HNO}_3$ при мольных соотношениях: 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4.

Из анализа данных можно видеть, что при малых количествах азотной кислоты, особенно при 0,5 моля, а также при одном моле азотной кислоты на 1 моль нитробензола процесс нитрования протекает очень медленно.

Значительно возрастает скорость нитрования в систе-

ме 1:2 и особенно сильно возрастает в системах 1:3 и 1:4, хотя на первый взгляд казалось бы, что в системах с избытком нитробензола кислота должна была расходоваться гораздо быстрее. Опытные данные показывают противоположное.

Б. В. Троновым и А. П. Григорьевой [9] было проведено предварительное кинетическое исследование этой же системы, причем азотная кислота применялась не абсолютная, а дымящая удельного веса 1,52.

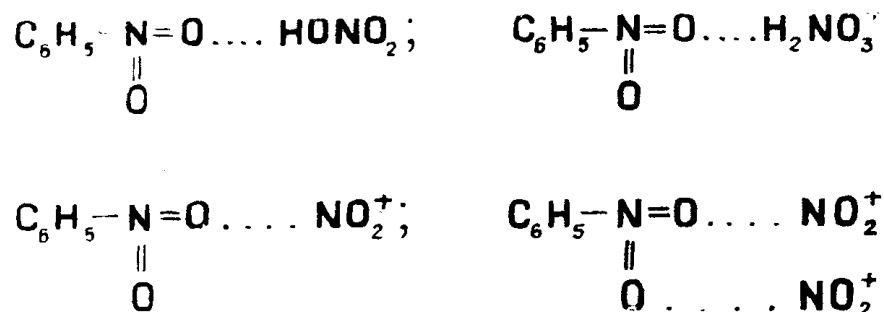
Результаты этого исследования также указывают на резкое повышение скорости нитрования при увеличении числа молей HNO_3 на моль нитробензола. Б. В. Троновым была высказана мысль об образовании комплексов состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$.

Следовательно, значительное понижение скорости нитрования нитробензола можно объяснить главным образом тем, что нитрогруппа связывает азотную кислоту в комплекс.

Из того, что скорость нитрования при соотношении двух молей азотной кислоты на 1 моль нитробензола значительно возрастает, можно сделать вывод о возможности образования комплекса состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HONO}_2$ и в связи с этим процесс нитрования идет очень медленно в системах $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - \text{HNO}_3$ с соотношением 2:1 и 1:1.

Так как при трех и четырех молях азотной кислоты скорость нитрования снова значительно возрастает, можно заключить, что также образуются комплексы состава: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 4\text{HNO}_3$.

Комплексообразование должно идти за счет присоединения к кислородным атомам нитрогруппы водородов одной или двух молекул азотной кислоты, катиона нитрацидия H_2NO_2^+ или, наконец, нитрония:



Все эти реакции затрудняют нитрование бензольного ядра.

На изотерме вязкости (рис. 4, крив. IV) при 0°C , а также при 10°C (кривая III) мы имеем излом примерно при содержании азотной кислоты 61 мольных процента и небольшой максимум в пределах 80—85 мольных проц. Такой ход кривых свидетельствует о том, что при смешении компонентов в данной системе происходит комплексообразование. Можно считать, что состав комплексов следующий: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 4\text{HNO}_3$.

Изотермы плотности (рис. 4, крив. I и II) дают отклонение от аддитивности. Изотерма показателя преломления (рис. 4, крив. V) имеет значительную выпуклость, обращенную от оси составов. Все это подтверждает образование комплексов.

Изотермы электропроводности при 0 и 10° (рис. 5, крив. I, II), полученные нами, можно отнести к случаю, когда один компонент и образующиеся комплексные соединения плохо проводят электрический ток, а другой компонент является хорошим проводником (в нашем случае азотная кислота). Из значений удельной электропроводности нами был вычислен относительный температурный коэффициент электропроводности.

На кривой относительного температурного коэффициента электропроводности $\alpha \cdot 10^3$ (рис. 5, крив. III) мы имеем три максимума, соответствующие следующему содержанию HNO_3 в мольных процен-

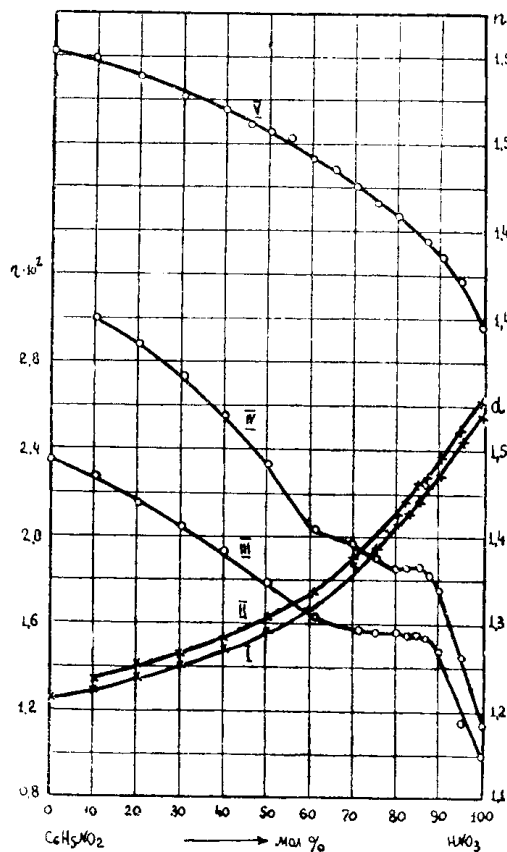


Рис. 4. Изотермы плотности: I—10°, II—0°С; изотермы вязкости: III—10°, IV—0°С; V—изотерма показателя преломления при 10°С.

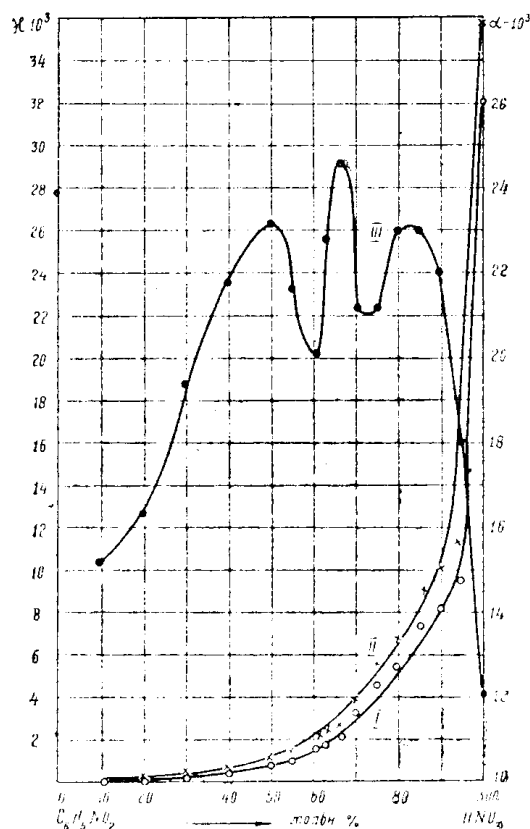


Рис. 5. Изотермы электропроводности: I—при 0°, II—10°С; III—кривая относительного температурного коэффициента электропроводности $\alpha_0 \cdot 10^3$ С.

тах: 50; 66,7 и 80. Это опять указывает на образование комплексных соединений состава: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HNO}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 4\text{HNO}_3$.

Выводы

1. Очень большое уменьшение скорости нитрования нитробензола по сравнению с бензолом объясняется не только тем, что под влиянием группы NO_2 молекула становится значительно прочнее, а в основном тем, что нитрующий реагент связывается нитрогруппой в комплексные соединения.

2. Из данных кинетического исследования и также данных, полученных другими методами физико-химического анализа, можно сделать заключение об образовании комплексов следующего состава: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HNO}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 4\text{HNO}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топчиев А. В. Нитрование углеводородов и других органических соединений. Изд-во АН СССР, 83, 1949.
2. Ингольд К. К. Механизм реакций и строение органических соединений. Изд-во иностранной литературы, 219, 1959.
3. Hantzsch A. Z. phys. Chem., 65, 41, 1908.

4. Hantzsch A., Ber., 58, 941, 1925.
 5. Medard L. Compt. rend., 199, 1615, 1934.
 6. Goddard D. R., Hughes E. D., Ingold C. K. Nature, 158, 480, 1946; J. Soc. (L.), 2559, 1950.
 7. Cox F. G., Jeffery G. A., Truter M. R. Nature, 162, 259, 1948.
 8. Мищенко К. П. Ж. прикладной химии, 2, 521, 1929.
 9. Тронов Б. В., Григорьева А. П. Труды Сибирского физико-технического института, 1, 7, 1932.
-