

Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, 2018, 10, 46 – 58; DOI: 10.22211/matwys/0166
ISSN 2083-0165

Copyright 2018 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

Article is available under the Creative Commons Attribution-Noncommercial-NoDerivs 3.0 license CC BY-NC-ND 3.0.

Praca doświadczalna / Research paper

Badania reakcji nitrowania toluenu za pomocą mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan

Nitration of toluene by a nitric(V) acid/dichloromethane mixture

Andrzej Nastala^{01,*}, Paweł Maksimowski⁰², Waldemar Tomaszewski⁰³

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, PL

O - <https://orcid.org/1/0000-0002-9457-2557>; 2) 0000-0003-0945-7149; 3) 0000-0002-2275-2479

*E-mail: anastala@ch.pw.edu.pl

Streszczenie: W wyniku przeprowadzonych badań zbadany został wpływ różnych czynników na reakcję nitrowania toluenu przy użyciu 100% kwasu azotowego(V) i mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zawartość izomeru meta maleje wraz z obniżeniem temperatury reakcji. W przypadku zakresu temperatur (25 ÷ -10) °C zawartość tego izomeru w produktach reakcji była niższa niż dla analogicznego zakresu w przypadku 100% kwasu azotowego(V). Z kolei w zakresie (-20 ÷ -30) °C wyniki dla obu czynników nitrujących były podobne i wynosiły około 2,6% m-nitrotoluenu. Przy nitrowaniu mieszaniną kwas azotowy(V)/dichlorometan należy stosować znacznie większy nadmiar kwasu azotowego(V) niż w przypadku 100% kwasu azotowego(V). Reakcja nitrowania mieszaniną kwas azotowy(V)/dichlorometan jest znacznie mniej egzotermiczna i łatwiejsza w kontroli niż nitrowanie 100% kwasem azotowym.

Abstract: This work has studied the effects on the nitration of toluene by 100% nitric(V) acid and a nitric(V) acid/dichloromethane mixture. The results show that the amount of meta-nitrotoluene decreases with decreases in reaction temperature. From 25 °C to -10 °C the amount of meta-nitrotoluene was less than for nitrating toluene by a nitric(V) acid/dichloromethane mixture than for nitration by 100% nitric(V) acid. Furthermore, from -20 °C to -30 °C results were similar with 2.6% of meta-nitrotoluene in the reaction products. An excess of nitric(V) acid in the nitration of toluene by the nitric(V) acid/dichloromethane mixture than in nitration by 100% nitric(V) acid. Nitration by the nitric(V) acid/dichloromethane mixture is less exothermic and easier to control than nitration by 100% nitric(V) acid.

Słowa kluczowe: selektywnie nitrowanie, nitrotoluen, kwas azotowy(V)/dichlorometan

Keywords: selective nitration, nitrotoluene, nitric(V) acid/dichloromethane

Symbole i skróty

DNT dinitrotoluen

m- meta-

NT mononitrotoluen

o- orto-

p- para-

1. Wstęp

Trotyl jest materiałem wybuchowym, który znajduje zastosowanie zarówno w technice wojskowej jak i cywilnej. Otrzymuje się go w wyniku trójstopniowego nitrowania toluenu. Oprócz trotylu powstają także niesymetryczne trójnitrotoluenu. Ich powstawanie związane jest z nitrowaniem na dalszych etapach *meta*-mononitrotoluenu (*m*-NT), powstającego w pierwszym etapie. Ich obecność jest niepożądana ze względu na to, że obniżają one temperaturę topnienia trotylu, w wyniku czego nie spełnia on norm jakościowych [1, 2], dlatego też należy je usunąć. Według Urbańskiego zależność temperatury topnienia trotylu od ilości *m*-NT powstałego na pierwszym etapie opisuje wzór (1) [3].

$$T = 80,8 - 0,456c \quad (1)$$

gdzie: T – temperatura topnienia trotylu [°C]; c – stężenie izomeru *meta* [%]. Porównanie wyników otrzymanych doświadczalnie i tych obliczonych ze wzoru (1) przedstawia tabela 1 [3].

Tab. 1. Wpływ zawartości *m*-NT powstającego na pierwszym etapie nitrowania toluenu na temperaturę topnienia trotylu

Zawartość <i>m</i> -NT	Temperatura topnienia [°C]	
	Oznaczona doświadczalnie	Obliczona ze wzoru (1)
0	80,78	80,80
2,11	79,87	79,82
3,22	79,26	79,30
4,58	78,70	78,67
5,75	78,13	78,13

Obecnie niesymetryczne izomery usuwa się podczas procesu siarczynowania [2, 3]. W wyniku tego procesu powstają toksyczne i trudne w utylizacji ścieki, zwane czerwonymi wodami ze względu na swój kolor [4, 5]. Z tego powodu w USA produkcja trotylu została wstrzymana [6]. Obecnie zaproponowane metody oczyszczania czerwonych wód okazały się niewystarczające lub były nieopłacalne z punktu widzenia finansowego [7]. Wśród innych metod oczyszczania trotylu, nie wymagających procesu siarczynowania, zaproponowano inne sposoby np. krystalizację z etanolu, usunięcie *m*-NT z produktów pierwszego etapu reakcji [3], rozpoczęcie syntezy z *o*-NT [2, 6, 8, 9]. Jednakże te metody również okazały się nieopłacalne finansowo, a niektóre z nich (krystalizacja z etanolu), powodowały zagrożenie powstania zdarzeń niepożądanych [2, 3].

Innym sposobem rozwiązania problemu powstawania czerwonych wód jest przeprowadzenie selektywnego nitrowania toluenu, aby powstawało jak najmniej niesymetrycznych pochodnych, których potem nie będzie trzeba usuwać poprzez siarczynowanie. Metody nitrowania, w których powstaje mniej niż 2% izomeru *meta* opierają się na nitrowaniu z użyciem: krzemianów, zeolitów, modyfikowanych glinokrzemianów [10-13], specjalnych katalizatorów [14, 15], specjalnych rozpuszczalników (tj. perfluorowęglowodórów, cieczy jonowych) [16, 17]. Jednakże otrzymywanie katalizatorów jest stosunkowo drogie, a także ulegają one zużyciu po przeprowadzeniu pewnej ilości reakcji [18]. Wysoka cena perfluorowęglowodórów i cieczy jonowych także stanowi problem. Ponadto perfluorowęglowodory są szkodliwe dla środowiska. W pracach [1, 19] zaproponowano do nitrowania toluenu tlenek azotu(V) w dichlorometanie. Opisany jest on w literaturze jako łagodny i selektywny środek nitrujący [13]. Jednakże otrzymywanie tlenku azotu(V) jest także kosztowne, ze względu na użycie ozonu w procesie jego produkcji. Ponadto tlenek azotu(V) osiąga maksymalne stężenie w dichlorometanie około 12% [1], co sprawia, że używa się duże ilości inertnego rozpuszczalnika.

W celu zmniejszenia zawartości izomeru *meta* w pierwszym etapie nitrowania należy wybrać mieszaninę nitrującą, która będzie: bardziej łagodna, selektywna, tania, łatwa w przygotowaniu, bezpieczna dla środowiska naturalnego. Jako czynnik nitrujący w tej pracy została wytypowana mieszanina kwas azotowy(V)/dichlorometan. Takie podejście wynika z faktu, że dichlorometan zmniejsza stężenie kwasu azotowego(V), a tym samym i kationu

nitroniowego. Mieszanina jest mniej polarna niż mieszanina kwasu azotowego(V) z kwasem siarkowym(VI) więc najprawdopodobniej będzie także łagodniejsza. Ponadto można ją łatwo wytworzyć w warunkach przemysłowych z użyciem tanich i dostępnych substancji. Oprócz tego dichlorometan ma następujące zalety: niską entropię parowania, niską temperaturę wrzenia, jest chemicznie stabilny, ma akceptowalne środowiskowo właściwości ekotoksyczne, a także można go stosować wielokrotnie.

Mieszanina ta została opisana w literaturze jako łagodny środek nitrujący i stosowano ją tam gdzie wymagane było łagodne i selektywne nitrowanie. W pracy [20] zaproponowano użycie uwodnionych azotanów(V) metali przejściowych w dichlorometanie, jako czynników nitrujących. Nitrują one selektywnie 2-chlorofenol do mononitropochodnych tj. 2-chloro-4-nitrofenolu i 2-chloro-5-nitrofenolu. Mechanizm reakcji polega najprawdopodobniej na tym, że sole tych metali mają w wodzie odczyn kwaśny i dzięki temu może się wytworzyć kation nitroniowy w niewielkiej ilości.

Z kolei w pracy [21] opisano nitrowanie styrenów przy użyciu tej mieszaniny. Dzięki jej zastosowaniu uniknięto ubocznych reakcji utleniania i rozerwania wiązania podwójnego. W przypadku nitrowania styrenu powstawał szybko i z 98% wydajnością azotan(V) fenetylu. Z kolei, gdy nitrowano 4-metylostyren to powstawał wyłącznie azotan(V) metylofenetylu. Wyniki te potwierdzają fakt, że powyższa mieszanka jest selektywnym i łagodnym środkiem nitrującym.

W pracy [22] opisano nitrowanie kwasem azotowym(V) w dichlorometanie z dodatkiem soli kompleksowych metali przejściowych. Dodatek tych soli miał spowodować wzrost selektywności nitrowania. Udało się otrzymać *p*-NT z wydajnością 85%.

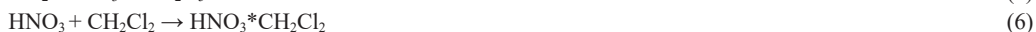
Z kolei w pracy [23] zaproponowano użycie mieszanin wodorosiarczanu(VI) magnezu i wodorosiarczanu(VI) sodu w dichlorometanie z dodatkiem azotanu(V) sodu i krzemionki do nitrowania fenoli. Nitrowanie charakteryzowało się wysoką selektywnością i powstawały tylko i wyłącznie mononitropochodne. Czynnikiem nitrującym był tutaj kwas azotowy(V) w dichlorometanie otrzymany *in situ* i zaadsorbowany na krzemionce.

Wysoką selektywność nitrowania w dichlorometanie potwierdzają także praca [24] i patent [25]. Jako czynników nitrujących użyto tam mieszaniny kwas azotowy(V)/kwas siarkowy(VI) w dichlorometanie. W pracy [24] przy użyciu tej mieszaniny udało się znacząco zwiększyć ilość izomeru *orto* przy nitrowaniu benzaldehydu, gdzie pozycja *meta* jest uprzywilejowana. W przypadku patentu [25] ilość niesymetrycznych nitrowych pochodnych toluenu spadła do 3%.

Z kolei, wyniki pracy [26] sugerują, że jest to słaba mieszanka nitrująca. W pracy tej należało użyć 4-krotnego nadmiaru kwasu azotowego(V) w dichlorometanie, aby znitrować difenylometan. Jednakże rosła zawartość izomeru *para* w produktach reakcji. Ponadto autorzy [26] twierdzą, że nie występują uboczne reakcje utleniania. Ponadto w pracach [27-29] stwierdzono, że takie mieszaniny nitrują selektywnie w pozycję *orto* dzięki zjawisku „chaperon effect”. Polega ono na tym, że niezdisocjowany kwas azotowy(V) tworzy oddziaływanie z grupą pierścienia benzenowego. W wyniku tego oddziaływania, kwas azotowy(V) jest utrzymywany w stanie przejściowym, z którego ma najbliżej do znitrowania pozycję *orto* w pierścieniu, gdyż jest najbliżej grupy i unikane są efekty steryczne. „Chaperon effect” szczególnie zauważalny jest przy niskich stężeniach kwasu azotowego(V) w dichlorometanie [27]. Efekt ten występuje jeśli podstawnik w pierścieniu posiada wiązanie węgiel-heteroatom (np. grupa estrowa, karbonylowa) [27]. Według [28] ilość izomeru *meta* w produktach jest zazwyczaj około dwukrotnie mniejsza niż przy nitrowaniu mieszaniną kwas siarkowy(VI)/kwas azotowy(V), np. dla izopropylbenzenu zawartość spada z 7% do 4% izomeru *meta*. Ponadto nie tworzą się dinitropochodne, co pokazuje, że jest to łagodna mieszanina nitrująca. Udowodniono także, że można tę mieszaninę otrzymać poprzez rozpuszczenie kwasu siarkowego(VI) w dichlorometanie i dodanie azotanu(V) potasu i z powodzeniem zastosować do nitrowania [29]. Ponadto według pracy [29] reakcja jest słabo egzotermiczna i jej entalpia wynosi 21,1 kJ/mol.

Według Urbańskiego [3] kwas azotowy(V) w dichlorometanie nie tworzy tlenku azotu(V), co potwierdza brak linii 1050 cm⁻¹ i 1400 cm⁻¹ w widmie Ramana. Ponadto kwas azotowy(V) jest słabiej zasocjowany. Z kolei, według pracy [30], w mieszaninie kwas azotowy(V)/dichlorometan zachodzą reakcje (2)-(7):





Czynnikiem nitrującym jest w tej mieszaninie kompleks $\text{HNO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Istnienie tego kompleksu potwierdzają badania tensometryczne ciśnienia par kwasu azotowego(V) i dichlorometanu.

Celem niniejszej pracy jest sprawdzenie właściwości nitrujących wyżej wymienionej mieszaniny i dobranie optymalnych warunków nitrowania toluenu. Ponadto otrzymane wyniki nitrowania porównano z nitrowaniem 100% kwasem azotowym(V).

2. Część eksperymentalna

2.1. Reagenty użyte w badaniach

W badaniach użyto następujących reagentów: toluen cz.d.a. (Chempur, POCh, Sigma-Aldrich), 100% kwas azotowy(V) cz. (Przedsiębiorstwo Wielobranżowe „B&K”), dichlorometan cz. (Chempur, POCh), bezwodny siarczan(VI) magnezu cz. (Chempur, POCh).

2.2. Nitrowanie toluenu 100 % kwasem azotowym(V)

Do kolby kulistej okrągłodennej, trójszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej we wkraplacz z wyrównywaczem ciśnienia, termometr i mieszadło magnetyczne wprowadzono 25 g (0,27 mola) toluenu. Do kolby wkraplano w odpowiednim stosunku molowym do toluenu 100% kwas azotowy(V) w określonej temperaturze. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez godzinę w tej samej temperaturze. Następnie zawartość kolby wylewano do zlewki z wodą destylowaną i lodem i rozdzielano fazę organiczną, po czym przemywano wodą do pH = 7. Po przemyciu wodą dosypywano niewielką ilość bezwodnego siarczanu(VI) magnezu i zostawiano na 12 h w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę sączono na sączku karbowanym i oddawano do analizy.

2.3. Nitrowanie toluenu przy użyciu mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan o różnych stężeniach

Reakcję przeprowadzano w sposób analogiczny do podanego w punkcie 2.2, tylko dodawano mieszaninę kwas azotowy(V)/dichlorometan o odpowiednim stężeniu. Przy stężeniach mniejszych od 50% używano kolby o pojemności 250 ml, a w przypadku stężeń 10% i 1% – o pojemności 500 ml.

2.4. Nitrowanie toluenu przy użyciu mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan przy różnych temperaturach

Reakcję przeprowadzano w sposób analogiczny do podanego w rozdziale 2.2. Dodawano 60% roztwór kwasu azotowego(V) w dichlorometanie. Resztę dichlorometanu potrzebną do 20% rozcieńczenia, dodawano do toluenu. Reakcję przeprowadzano na 10 g próbkach toluenu w kolbie o pojemności 250 ml.

2.5. Nitrowanie toluenu przy użyciu mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan do dinitrotoluenu

Do kolby kulistej, trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej we wkraplacz z wyrównywaczem ciśnienia, termometr, mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną, kulową (Allihna) dodano 5 g (0,05 mola) toluenu rozpuszczonego w 51,4 g dichlorometanu. Wymieszano ze sobą 10,5 ml (0,25 mola) 100% kwasu azotowego(V) i 10,3 ml dichlorometanu. Powstałą mieszaninę wkraplano przez 48 min. do kolby

przy stałym mieszaniu, utrzymując temperaturę około $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zawartość kolby mieszano jeszcze przez 1 h. Następnie przez 11 min. dozowano 25 ml (0,60 mola) 100% kwasu azotowego(V) i przez 2 h ogrzewano układ w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Potem zawartość kolby wylano do zlewki z wodą destylowaną i lodem i rozdzielono fazę organiczną, po czym przemywano ją wodą do $\text{pH} = 7$. Po przemyciu wodą dosypywano niewielką ilość siarczanu(VI) magnezu i zostawiano na 12 h w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę sączone na sączku karbowanym i oddawano do analizy.

2.6. Analiza powstałych produktów

Próbki poddano badaniom stosując sprzężony system GC-MS wyposażony w chromatograf gazowy GC 7890A oraz detektor VL MSD 5975C, oba produkcji Agilent Technologies. Analizy wykonywano stosując kolumnę HP-1701 (o długości 30 m, średnicy wewnętrznej $250\text{ }\mu\text{m}$ i grubości fazy $0,25\text{ }\mu\text{m}$), program temperaturowy w zakresie temperatur $40\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ i przepływ helu 1 ml/min . Analiza trwała 30 min. Nastrzyk wynosił $1\text{ }\mu\text{l}$, stosując technikę programowanej temperatury komory nastrzykowej i całkowite odparowanie rozpuszczalnika próbki, tzw. metodę PTV. Detektor mas pracował w zakresie mas $10\text{--}700\text{ m/z}$. Identyfikację substancji w próbce wykonano stosując bibliotekę widm MS NIST 2.0f.

3. Wyniki badań i dyskusja

Zbadano wpływ stosunku molowego i temperatury na reakcję nitrowania toluenu z użyciem 100% kwasu azotowego(V). Dla mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan zbadano wpływ tych samych czynników oraz dodatkowo wpływ stężenia mieszaniny i sposobu dozowania. Reakcję przeprowadzano dwa razy dla takich samych warunków prowadzenia reakcji. Wyniki w tabelach są średnią arytmetyczną wyników analiz.

3.1. Wpływ stosunku molowego kwasu azotowego(V) do toluenu na reakcję nitrowania toluenu 100% kwasem azotowym(V)

Przeprowadzono badania wpływu stosunku molowego reagentów na nitrowanie toluenu 100% kwasem azotowym(V). Reakcję prowadzono w sposób opisany w punkcie 2.2 w temperaturze $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, przy podobnych szybkościach dozowania. Wyniki badań przedstawia tabela 2.

Tab. 2. Procentowa zawartość nitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej, dla reakcji nitrowania toluenu 100% kwasem azotowym(V), przy różnych stosunkach molowych w temperaturze $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Stosunek HNO_3 : toluen [mol/mol]	Zawartość substancji po reakcji [%]						Szybkość dozowania [ml/min]
	Toluen	<i>o</i> -NT	<i>m</i> -NT	<i>p</i> -NT	2,6-DNT	2,4-DNT	
1,0:1,0	49,75	24,99	2,15	19,89	0,36	2,86	0,37
1,5:1,0	23,34	37,88	3,44	30,76	0,66	3,92	0,37
2,0:1,0	11,61	43,31	3,79	34,61	1,33	5,35	0,38
2,8:1,0	0	47,01	4,10	38,61	2,09	8,19	0,34
3,0:1,0	0	48,24	4,14	39,21	1,71	6,70	0,36

Na podstawie wyników zawartych w tabeli 2 można stwierdzić, że potrzebny jest nadmiar kwasu azotowego(V), aby cały toluen przereagował, mimo że reakcja zachodzi w stosunku molowym 1,0:1,0. Powodem tego jest rozcieńczanie kwasu azotowego(V) wodą powstałą w reakcji. Dopiero przy stosunku molowym kwasu azotowego(V) do toluenu wynoszącym 2,8:1,0 nastąpiło całkowite przereagowanie toluenu. Jednakże wraz ze wzrostem stosunku molowego rośnie zawartość izomeru *meta* z 2,15% dla stosunku 1,0:1,0 do 4,14% dla stosunku 3,0:1,0. Nieznacznie zmienia się również stosunek izomeru *orto* do izomeru *para*, przy stosunku kwasu azotowego do toluenu wynoszącym 1,0:1,0 wynosi on 1,26, a dla stosunku 3,0:1,0 zmniejsza się do 1,23. Wraz ze wzrostem stosunku molowego kwasu azotowego(V) do toluenu rośnie także ilość dinitrotoluenów,

które powstają w początkowej fazie reakcji, kiedy stężenie kwasu azotowego(V) jest duże. W warunkach prowadzonej analizy nie wykryto innych izomerów dinitrotoluenu niż 2,4- i 2,6-DNT.

3.2. Wpływ temperatury na reakcję nitrowania toluenu przy użyciu 100% kwasu azotowego(V)

Przeprowadzono badania wpływu temperatury na nitrowanie toluenu 100% kwasem azotowym(V). Reakcję prowadzono w sposób opisany w punkcie 2.2, przy podobnych szybkościach dozowania. Wyniki badań przedstawia tabela 3.

Tab. 3. Procentowa zawartość nitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej, dla reakcji nitrowania toluenu 100% kwasem azotowym(V), przy różnych temperaturach

Stosunek HNO ₃ : toluen [mol/mol]	Temperatura [°C]	Zawartość substancji po reakcji [%]						Szybkość dozowania [ml/min]
		Toluen	<i>o</i> -NT	<i>m</i> -NT	<i>p</i> -NT	2,6-DNT	2,4-DNT	
2,8:1,0	25	0	47,01	4,10	38,61	2,09	8,19	0,34
2,8:1,0	20	0	47,51	4,04	38,09	1,87	8,03	0,40
2,8:1,0	15	0	47,59	3,86	39,55	1,95	7,61	0,38
2,8:1,0	10	0	49,10	3,79	39,70	1,50	5,86	0,38
2,8:1,0	5	0	49,20	3,54	39,99	1,50	5,84	0,37
2,8:1,0	0	0	48,85	3,40	39,59	1,02	6,06	0,37
2,8:1,0	-5	1,69	48,98	3,34	38,46	1,53	6,02	0,34
2,8:1,0	-10	14,46	44,29	3,02	32,83	1,14	4,26	0,41
2,8:1,0	-15	19,08	41,09	2,55	33,58	0,74	2,96	0,35
2,8:1,0	-20	18,01	43,95	2,31	34,78	0,19	0,77	0,43
3,0:1,0	-20	13,91	46,65	2,47	36,39	0	0,59	0,37
4,0:1,0	-20	0,24	52,83	2,83	41,29	0,80	1,81	0,37
4,5:1,0*	-30	0	50,40	2,66	41,16	1,29	4,51	0,34

* użyto mieszadło mechaniczne ze względu na duży wzrost lepkości roztworu.

Na podstawie wyników z tabeli 3 można stwierdzić, że zawartość izomeru *meta* maleje wraz ze spadkiem temperatury z 4,10% dla temperatury nitrowania 25 °C do 2,31% dla -20 °C. Jednakże przy niższych temperaturach reakcja nitrowania nie biegnie do końca. Już w temperaturze -5 °C obserwuje się nieprzereagowany toluen, którego ilość zwiększa się wraz ze spadkiem temperatury nitrowania toluenu i wynosi on około 18% w temperaturze -20 °C. Zmiana mieszadła na mechaniczne oraz wydłużenie czasu reakcji nie dały rezultatu pełnego przereagowania. Wraz ze spadkiem temperatury nitrowania maleje także ilość dinitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska było obniżenie aktywności nitrowania kwasu azotowego(V) wraz z temperaturą. Ze spadkiem temperatury nitrowania zmienia się również stosunek izomeru *orto* do izomeru *para* z 1,22 dla temperatury nitrowania w 25 °C do 1,26 dla temperatury nitrowania w -20 °C. Wraz ze spadkiem temperatury nitrowania toluenu maleje także ilość dinitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej.

Wraz ze wzrostem stosunku molowego kwasu azotowego do toluenu przy niskich temperaturach nitrowania (-20 °C) maleje ilość nieprzereagowanego toluenu. Dla stosunku 4,5:1,0 uzyskano całkowite przereagowanie toluenu w temperaturze -30 °C przy zachowaniu stosunkowo niskiej zawartości izomeru *meta* na poziomie 2,66%, co potwierdza wyniki z pracy [31].

3.3. Wpływ stosunku molowego kwasu azotowego(V) do toluenu na reakcję nitrowania toluenu mieszaną kwas azotowy(V)/dichlorometan

Przeprowadzono badania wpływu stosunku molowego kwasu azotowego(V) do toluenu na nitrowanie toluenu mieszaniną kwas azotowy(V)/dichlorometan. Reakcję prowadzono w sposób opisany w punkcie 2.3, w temperaturze 25 °C. Wyniki badań przedstawia tabela 4.

Tab. 4. Procentowa zawartość nitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej, dla reakcji nitrowania toluenu kwasem azotowym(V) w dichlorometanie przy stosunku molowym 1,0:1,0

Stosunek HNO ₃ : toluen [mol/mol]	Stężenie HNO ₃ [%]	Zawartość substancji po reakcji [%]						Szybkość dozowania [ml/min]
		Toluen	<i>o</i> -NT	<i>m</i> -NT	<i>p</i> -NT	2,6-DNT	2,4-DNT	
1,0:1,0	90	60,66	22,22	1,40	15,72	0	0	0,35
1,0:1,0	10	83,61	9,39	0,28	6,72	0	0	0,72

Na podstawie danych z tabeli 4 można stwierdzić, że przy stosunku reagentów 1,0:1,0 reakcja nie przebiega do końca. Spowodowane jest to rozcieńczeniem kwasu azotowego(V) przez wodę powstającą w reakcji nitrowania w wyniku czego traci on swoje własności nitrujące. Dichlorometan nie spowodował rozdziału na fazę wodną i organiczną. Dlatego w dalszych badaniach postanowiono prowadzić reakcję przy stosunku molowym kwasu azotowego(V) do toluenu 2,8:1,0.

3.4. Wpływ stężenia kwasu azotowego(V) w dichlorometanie na nitrowanie toluenu

Przeprowadzono badania wpływu stężenia mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan na nitrowanie toluenu. Reakcję prowadzono w sposób opisany w punkcie 2.3, w temperaturze 25 °C i przy stosunku kwasu azotowego do toluenu 2,8:1,0. Wyniki badań przedstawia tabela 5.

Tab. 5. Procentowa zawartość nitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej dla reakcji nitrowania toluenu mieszaniną kwasu azotowego(V) i dichlorometanu przy różnych stężeniach kwasu azotowego w dichlorometanie w temperaturze 25 °C przy stosunku kwasu azotowego do toluenu 2,8:1,0.

Stężenie HNO ₃ w dichlorometanie [%]	Zawartość substancji po reakcji [%]						Szybkość dozowania [ml/min]
	Toluen	<i>o</i> -NT	<i>m</i> -NT	<i>p</i> -NT	2,6-DNT	2,4-DNT	
100	0	47,01	4,1	38,61	2,09	8,19	0,34
90	0	52,18	4,49	41,88	0	1,23	0,43
80	0	52,88	4,28	41,29	0	1,56	0,38
70	0	52,77	4,51	41,63	0	1,08	0,38
60	0	53,59	4,23	41,22	0	1,00	0,41
50	0	53,61	4,13	42,26	0	0	0,45
40	0	54,46	3,93	41,61	0	0	0,76
30	0	54,41	3,67	40,81	0	0	0,79
20	0	53,61	3,59	42,81	0	0	1,15
10	11,85	49,33	2,31	36,51	0	0	2,69
10*	26,62	43,31	1,19	28,88	0	0	1,53
1*	100	0	0	0	0	0	1,97

* użyto mieszadła mechanicznego do mieszania.

Na podstawie tabeli 5 można stwierdzić, że przy stężeniach kwasu azotowego(V) w dichlorometanie powyżej 50% nie zaobserwowano spadku zawartości izomeru *meta* w stosunku do nitrowania 100% kwasem azotowym(V). Spadek nastąpił przy stężeniu poniżej 40%. W przypadku nitrowania 10% roztworem zaobserwowano

niepełne przereagowanie toluenu, nawet pomimo użycia mieszadła mechanicznego. Z kolei roztwór o stężeniu 1% nie wykazywał w ogóle właściwości nitrujących. Przyczyną tego był spadek aktywności kwasu azotowego(V) spowodowany przez znaczne rozcieńczenie dichlorometanem. Do dalszych badań wytypowano 20% roztwór kwasu azotowego(V) w dichlorometanie.

3.5. Wpływ sposobu dozowania mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan na wyniki nitrowania toluenu

Reakcje były przeprowadzane w układzie opisanym w punkcie 2.3. Badano wpływ sposobu wkraplania mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan na zawartość izomeru *meta* w produktach reakcji. Do reakcji użyto 20% roztwór kwasu azotowego(V) w dichlorometanie przy stosunku molowym 2,8:1,0. Sprawdzone trzy sposoby dozowania reagentów: bezpośrednie dozowanie 20% roztworu kwasu azotowego(V) w dichlorometanie do toluenu, dozowanie 100% kwasu azotowego(V) do toluenu rozpuszczonego w takiej ilości dichlorometanu jaką użyto do poprzedniej reakcji oraz dozowanie 60% roztworu kwasu azotowego(V) w dichlorometanie, a resztę potrzebną do 20% rozcieńczenia dodawano do toluenu. Reakcje prowadzono w temperaturze 25 °C. Wyniki badań przedstawia tabela 6.

Tab. 6. Procentowa zawartość nitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej przy różnych sposobach dozowania reagentów

Sposób dozowania	Zawartość substancji po reakcji [%]						Szybkość dozowania [ml/min]
	Toluen	<i>o</i> -NT	<i>m</i> -NT	<i>p</i> -NT	2,6-DNT	2,4-DNT	
20% HNO ₃ /CH ₂ Cl ₂	0	53,61	3,59	42,81	0	0	1,15
100% HNO ₃	0	51,80	3,37	42,12	1,53	1,17	0,30
60% HNO ₃ /CH ₂ Cl ₂	0	53,61	3,31	43,08	0	0	0,39

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 6 można stwierdzić, że sposób dozowania nie ma znaczącego wpływu na zawartość izomeru *meta* w produktach. W przypadku dozowania 100% kwasu azotowego(V) do mieszaniny toluen/dichlorometan zauważono powstawanie dinitrotoluenów. Najniższą zawartość *m*-NT w produktach reakcji zauważono przy dozowaniu 60% kwasu azotowego(V) w dichlorometanie. Ze względu na najniższą zawartość izomeru *meta* oraz równomierne rozłożenie inertnego rozpuszczalnika pomiędzy substraty wybrano ten sposób dozowania w dalszych badaniach.

3.6. Wpływ temperatury na reakcję nitrowania toluenu przy użyciu mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan

Przeprowadzono badanie wpływu temperatury na reakcję nitrowania toluenu przy użyciu mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan. Reakcje były przeprowadzane w sposób opisany w punkcie 2.4. Tabela 7 przedstawia zawartość nitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej dla reakcji prowadzonych w różnych temperaturach. Do reakcji użyto 20% roztworu kwasu azotowego(V) w dichlorometanie.

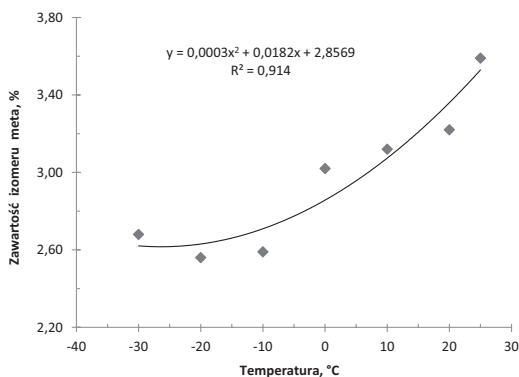
Tab. 7. Procentowa zawartość nitrotoluenów w mieszaninie poreakcyjnej dla reakcji nitrowania toluenu mieszaniną kwasu azotowego i dichlorometanu prowadzonej przy różnych temperaturach

Stosunek HNO ₃ : toluen [mol/mol]	Temperatura [°C]	Zawartość substancji po reakcji [%]						Szybkość dozowania [ml/min]
		Toluen	<i>o</i> -NT	<i>m</i> -NT	<i>p</i> -NT	2,4-DNT	2,6-DNT	
2,8:1,0	25	0	53,61	3,59	42,81	0	0	1,15
2,8:1,0	20	0	53,74	3,22	42,56			0,39
2,8:1,0	10	11,83	48,60	2,36	37,18			0,37
3,5:1,0		0	54,08	3,12	42,80			0,38
4,0:1,0		0	53,91	3,21	42,88			0,41
2,8:1,0	0	19,72	43,82	2,36	34,10			0,41
3,5:1,0		0	54,35	3,02	42,74			0,49
3,5:1,0	-10	11,92	48,04	2,55	37,49			0,43
3,5:1,0*		2,42	53,11	2,83	41,65			0,37
4,5:1,0		0	54,15	2,59	42,32			0,38
3,5:1,0	-20	32,92	34,89	1,89	35,23			0,45
4,5:1,0		7,77	50,46	2,38	39,39			0,34
5,0:1,0		0	54,67	2,56	42,78			0,41
3,5:1,0	-30	52,47	25,12	1,22	21,20			0,58
4,5:1,0		32,21	37,13	1,68	28,98			0,39
5,0:1,0		11,95	48,56	1,97	37,53			0,41
5,5:1,0		7,84	50,16	2,49	39,51			0,35
6,0:1,0		11,09	48,37	2,52	38,02			0,4
6,5:1,0		6,34	50,77	2,39	40,50			0,43
7,0:1,0		0	54,09	2,68	42,76			0,35

* wydłużono czas mieszania po wkropleniu do 2 h.

Jak można zauważyć w tabeli 7 wraz ze spadkiem temperatury malała aktywność nitrująca układu. Efektem tego było niepełne przereagowanie toluenu. Aby toluen w pełni przereagował próbowano wydłużyć czas reakcji i zwiększano stosunek molowy reagentów. Do pełnego przereagowania toluenu w temperaturze 0 °C potrzebny jest stosunek molowy kwasu azotowego(V) do toluenu 3,5:1,0, w temperaturze -10 °C wymagany stosunek to 4,5:1,0, a w temperaturze -30 °C to już 7,0:1,0.

Z kolei rys. 1 przedstawia wykres zależności zawartości izomeru *meta* od temperatury prowadzenia reakcji. Na wykresie przedstawiono wyniki z tabeli 6, gdzie nastąpiło pełne przereagowanie toluenu w danej temperaturze.



Rys. 1. Zawartość izomeru *meta* w zależności od temperatury przy nitrowaniu 20% roztworem kwasu azotowego(V) w dichlorometanie, ◆ - punkty pomiarowe

Na podstawie wykresu z rys. 1 można stwierdzić, że początkowo zawartość izomeru *meta* maleje wraz ze spadkiem temperatury. Natomiast, poniżej $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ utrzymuje się praktycznie na tym samym poziomie.

3.7. Nitrowanie toluenu do dinitrotoluenu przy użyciu mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan

Przeprowadzono badania mające sprawdzić, czy istnieje możliwość znitrowania toluenu do dinitrotoluenów mieszaniną kwas azotowy(V)/dichlorometan. W tym celu przeprowadzono reakcje w sposób opisany w punkcie 2.5. Stosunek molowy kwasu azotowego(V) do toluenu wynosił 15,8:1,0. Produkty powstałe w powyższej reakcji przedstawia tabela 8.

Tab. 8. Produkty reakcji nitrowania toluenu do dinitrotoluenu przy użyciu mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan

Toluen	<i>o</i> -NT	<i>m</i> -NT	<i>p</i> -NT	2,6-DNT	2,5-DNT	2,4-DNT	2,3-DNT	3,4-DNT	2,4,6-TNT
0	0	0	0	19,75	0,32	77,60	0,76	1,56	0

Dane z tabeli 8 potwierdzają, że możliwe jest pełne znitrowanie toluenu do dinitrotoluenu. Ilość niesymetrycznych izomerów nie różni się od ich ilości, jaka powstaje w pierwszym etapie nitrowania.

3.8. Porównanie wyników nitrowania toluenu 100% kwasem azotowym(V) i mieszaniną kwas azotowy(V)/dichlorometan

W tabeli 9 przedstawione zostały wyniki zawartości izomeru *meta* dla wyżej wymienionych mieszanin nitrujących w danych temperaturach prowadzenia reakcji. Dzięki temu będzie można porównać selektywność tych mieszanin.

Tab. 9. Porównanie zawartości izomeru *meta* w produktach reakcji nitrowania toluenu przy użyciu 100% kwasu azotowego(V) i mieszaniny kwasu azotowego(V) w dichlorometanie w różnych temperaturach

Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Kwas azotowy(V) 100%		Kwas azotowy(V) w dichlorometanie o stężeniu 20%	
	Stosunek molowy [mol/mol]	Zawartość <i>m</i> -NT [%]	Stosunek molowy [mol/mol]	Zawartość <i>m</i> -NT [%]
25	2,8:1,0	4,10	2,8:1,0	3,59
20	2,8:1,0	4,04	2,8:1,0	3,22
10	2,8:1,0	3,79	3,5:1,0	3,12
0	2,8:1,0	3,40	3,5:1,0	3,02
-10	2,8:1,0	3,02	4,5:1,0	2,59
-20	4,0:1,0	2,83	5,0:1,0	2,56
-30	4,5:1,0	2,66	7,0:1,0	2,68

Jak można zauważyć zawartość izomeru *meta* w produktach reakcji nitrowania toluenu jest niższa przy nitrowaniu mieszaniną kwas azotowy(V) w dichlorometanie w przedziale ($25 \div -10$) $^{\circ}\text{C}$, niż przy nitrowaniu 100% kwasem azotowym(V). W przedziale ($-20 \div -30$) $^{\circ}\text{C}$ wyniki są podobne. Jednakże mieszanina kwas azotowy(V)/dichlorometan ma znacznie słabsze własności nitrujące niż 100% kwas azotowy(V), dlatego też należy stosować znacznie większy jej nadmiar niż w przypadku 100% kwasu azotowego(V).

4. Podsumowanie i wnioski

Zbadany został wpływ różnych czynników na reakcję nitrowania przy użyciu 100% kwasu azotowego(V) i mieszaniny kwas azotowy(V)/dichlorometan. W przypadku nitrowania 100% kwasem azotowym najbardziej optymalnym stosunkiem reagentów jest 2,8:1,0, w temperaturze $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wraz z temperaturą maleje zawartość

izomeru *meta*, jednak wtedy należy także stosować większy nadmiar kwasu azotowego(V). Najmniejszą zawartość *m*-NT, tj. 2,66%, otrzymano przy prowadzeniu reakcji w temperaturze $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, przy stosunku molowym 4,5:1,0. Jednakże w przypadku nitrowania w niskich temperaturach, tj. $(-20 \div -30)\text{ }^{\circ}\text{C}$, istnieje ryzyko miejscowego zestalenia kwasu azotowego(V) (temperatura krzepnięcia $-41,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Po stopnieniu powoduje to lokalny wzrost stężenia kwasu w wyniku czego punktowo zachodzi reakcja i wydzielają się duże ilości ciepła. Efektem tego jest szybki i trudny do opanowania chwilowy wzrost temperatury. Opisane zostało to w pracy [3].

W przypadku nitrowania mieszaniną kwas azotowy(V)/dichlorometan, jako optymalny stosunek ustalono 2,8:1,0, w temperaturze $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mimo tego, że woda powstała w reakcji nie miesza się z dichlorometanem, to w tym układzie nie powstają dwie oddzielne fazy i dlatego należy stosować odpowiedni nadmiar kwasu azotowego(V), aby nie uległ on znacznemu rozcieńczeniu. Jako optymalne stężenie kwasu azotowego(V) w dichlorometanie ustalono 20%.

Zbadano także wpływ sposobu dozowania reagentów na zawartość izomeru *meta* w produktach reakcji. Okazało się, że nie ma zbyt dużej różnicy w zawartości izomeru *m*-NT dla różnych sposobów dozowania. Jako optymalny wybrano wkraplanie 60% roztworu kwasu azotowego(V) w dichlorometanie do mieszaniny toluen/dichlorometan. Ten sposób dozowania został wybrany dlatego, że przy nim powstawało najmniej izomeru *meta*. Ponadto, dzięki równomiernemu rozłożeniu rozpuszczalnika między reagenty, można zastosować ten sposób do prowadzenia reakcji w sposób ciągły.

Zbadano wpływ temperatury na zawartość izomeru *m*-NT w produktach reakcji. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zawartość izomeru *meta* maleje wraz z obniżeniem temperatury reakcji. W przypadku zakresu temperatur $(25 \div -10)\text{ }^{\circ}\text{C}$ zawartość tego izomeru w produktach reakcji była niższa niż dla analogicznego zakresu w przypadku 100% kwasu azotowego(V). Z kolei, w zakresie $(-20 \div -30)\text{ }^{\circ}\text{C}$, wyniki dla obu czynników nitrujących były podobne. Jednakże przy nitrowaniu mieszaniną kwas azotowy(V)/dichlorometan należy stosować znacznie większy nadmiar reagenta niż w przypadku 100% kwasu azotowego(V). Te dane pokazują, że mieszanina nitrująca kwas azotowy(V)/dichlorometan ma znacznie słabsze własności nitrujące niż 100% kwas azotowy(V) i jest bardziej selektywna. Ponadto, w przypadku nitrowania mieszaniną kwas azotowy(V)/dichlorometan nie powstają dinitrotolueny, a sama reakcja jest znacznie mniej egzotermiczna i łatwiejsza w kontroli niż nitrowanie 100% kwasem azotowym, co potwierdza wyniki z prac [28, 29].

Do zalet stosowania mieszaniny kwasu azotowego(V) w dichlorometanie przy nitrowaniu można zaliczyć:

- niższe ciepło reakcji, a w związku z tym łatwiejsza kontrola nad reakcją niż w przypadku klasycznej mieszaniny nitrującej. Reakcja ma bardzo łagodny przebieg i charakteryzuje się słabym wzrostem temperatury rzędu kilku $^{\circ}\text{C}$;
- dostępność substancji,
- brak kwasu siarkowego(VI), który stanowi w kwasach odpadowych poważny problem dla środowiska naturalnego,
- łatwość zatężenia kwasu azotowego(V) i jego ponownego wykorzystania,
- możliwość wielokrotnego stosowania rozpuszczalnika i zwracania go w procesie,
- większy margines błęd operatora w niskich temperaturach. Przy chwilowym schłodzeniu do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ nie następuje szybkie zestalenie kwasu azotowego(V) w związku z tym zmniejsza się ryzyko wymknięcia się reakcji spod kontroli;
- w przeciwieństwie do nitrowania 100% kwasem azotowym(V), w niskich temperaturach, mieszanina ta ma znacznie mniejszą lepkość, co ułatwia kontrolę procesu,
- tworzy się mniejsza ilość *m*-NT niż w przypadku klasycznego nitrowania w analogicznych warunkach, przez co ograniczone jest zużycie składników do oczyszczania trotylu i zmniejsza się ilość powstających ścieków (czerwonych wód),
- istnieje możliwość użycia tej mieszaniny do dalszego etapu nitrowania.

Wadami stosowania tej metody są:

- konieczność stosowania nadmiaru czynnika nitrującego, szczególnie przy stosowaniu niskich temperatur,
- duże zużycie inertnego rozpuszczalnika.

Literatura

- [1] Millar R.W., Arber A.W., Endors R.M., Hamid J., Colclough M.E. 2011. Clean Manufacture of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) via Improved Regioselectivity in the Nitration of Toluene. *J. Energ. Mater.* 29: 88-114.
- [2] Matys Z., Powała D., Orzechowski A. 2016. Badania nad zastąpieniem toluenu o-nitrotoluenem w przemysłowej metodzie otrzymywania trotylu. *CHEMIK* 70 (3): 158-180.
- [3] Urbański T. 1954. *Chemia i Technologia Materiałów Wýbuchowych*. Warszawa : Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej.
- [4] Ribeiro E.N., Silva F.T., De Paiva T.C.B. 2012. Ecotoxicological Evaluation of Wastewater from 2,4,6-TNT Production. *J. Environ. Sci. Health. A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 47 (2): 184-191.
- [5] Rodrigues M.B., Silva F.T., De Paiva T.C.B. 2009. Characterization of wastewater from the Brazilian TNT Industry. *J. Hazard. Mater.* 164: 385-388.
- [6] Holt P., Johnston G., Sanderson A.J., Wesson P., Worthington J. 2004. Development of an Efficient and Green TNT Manufacturing Process. IM/EM Technical Symposium, San Francisco 15-17.11.2004.
- [7] *Technology Evaluation for Treatment/Disposal of TNT Red Water*. USATHAMA Report 1990.
- [8] Li Y., Cui L., Mu J., Ai Q., Jiao H., Shen Z., Cui H., Lu H. 2009. Analysis of Clean Production Process of TNT. *Chinese Journal of Explosives and Propellants* 06: 71-74.
- [9] Jennings B., Kessinger M., Pack J. 2007. Production of Environmentally Friendly TNT at Radford Army Ammunition Plant. *Chemical Propulsion Information Analysis Center* 33 (3): 1-5.
- [10] Vassena D., Kogelbauer A., Prins R. 1999. Selective nitration of toluene with acetyl nitrate and zeolites. *Porous Materials in Environmentally Friendly Processes* 125: 510-506.
- [11] Adamiak J., Skupiński W. 2010. Dinitrotoluene Synthesis Using Solid State Catalyst- MoO₃/SiO₂ and H₃PO₄/MoO₃/SiO₂. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* 7 (4): 301-311.
- [12] Gigante B., Prezeres A.O., Marcelo-Curto M.J., Cornelis A., Laszlo P. 1995. Mild and Selective Nitration by „Claycop”. *J. Org. Chem.* 60 (11): 3445-3447.
- [13] Ma X.M., Li B.D., Lu Ch. X. 2012. Selective nitration of aromatic compounds catalyzed by H β zeolite using N₂O₅. *CCL* 23 (7): 809-812.
- [14] Sunaja Devi K.R., Jayashree S. 2013. Eco Friendly Nitration of Toluene using Modified Zirconia, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 7 (3): 205-214.
- [15] Hu L., Tang Y., He J., Chen K., Lu W. 2017. Regioselective Toluene Nitration Catalyzed with Layered HNbMoO₆. *Russ. J. Phys. Chem. A+* 91 (3): 511-516.
- [16] Crampton M.R., Cropper E.L., Gibbons L.M., Millar R.W. 2002. The Nitration of Arenes in Perfluorocarbon Solvents. *Green Chem.* 4: 275-278.
- [17] Liu J., Li B., Wang H. 2016. Regioselective Mononitration of Aromatic Compounds with N₂O₅ by Acidic Ionic Liquid via Continuous Flow Microreactor. *Asian J. Chem.* 28 (3): 513-516.
- [18] Shi H., Gao L., Wu H., Liu Q. 2009. Preparation of 2,4-Dinitrotoluene with NO₂. *Chinese Journal of Energetic Materials* 17 (1): 14-18.
- [19] Millar R.W., Arber A.W., Hamid J., Endors R.M. 2007. Elimination of Redwater Formation from TNT Manufacture. QinetiQ Report.
- [20] Chen L., Liu T., Zhou X., Sun Z. 2014. A Practical Approach for Regioselective Mono-nitration of Phenols under Mild Conditions. *ARKIVOC* 5: 64-71.
- [21] Lewis R.J., Moodie R.B. 1997. The Nitration of Styrenes by Nitric Acid in Dichloromethane. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 0*: 563-568.
- [22] Amina A.S., Arun Kumar Y., Arifuddin M., Rajanna K.C. 2011. Mild and Efficient Nitration of Aromatic Compounds Mediated by Transition-Metal Complexes. *Synth. Comm.* 41: 2946-2951.
- [23] Zolfigol L.A., Ghaemi E., Madriakian E. 2001. Nitration of Phenols Under Mild and Heterogeneous Conditions. *Molecules* 6 (7): 614-620.
- [24] Sainz-Diaz I. 2002. A New Approach to the Synthesis of 2-Nitrobenzaldehyde. Reactivity and Molecular

Structure Studies. *Monatsh. Chem.* 133 (1): 9-22.

- [25] Newell C.C., Gary C.D. 1974. *Process for Making Dinitrotoluene*. Patent US 3981933A.
- [26] Giumanini A.G., Geatti P., Verardo G. 2002. Nitration of Diphenylmethane and the Isomeric Nitrodiphenylmethanes in Dichloromethane. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (8): 1929-1934.
- [27] Strazzolini P., Verardo G., Gorassini F., Giumanini A.G. 1995. Orientation Effect of Side Chain Substituents in Aromatic Substitution Induced Ortho Nitration. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 68 (4): 1155-1161.
- [28] Strazzolini P., Giumanini A.G., Runcio A., Scucatto M. 1998. Experiment on the Chaperon Effect in the Nitration of Aromatics. *J. Org. Chem.* 63 (4): 952-958.
- [29] Strazzolini P., Giumanini A.G., Runcio A. 2001. Nitric Acid in Dichloromethane Solution. Facile Preparation from Potassium Nitrate and Sulfuric Acid. *Tetrahedron Lett.* 42 (7): 1387-1389.
- [30] Belova E.M., Vais N.G., Sopin V.F., Kazakov A.I., Rubstov Y.I., Manelis G.B., Marchenko G.N. 1989. Kinetics and Mechanism of Nitration of Cellulose with the HNO₃-CH₂Cl₂ Mixture. *Russ. Chem. Bull.* 38 (11): 2244-2249.
- [31] Topchiev A.V. 1959. *Nitration of Hydrocarbons and Other Organic Compounds*. London : Pergamon Press; ISBN 1483168573.

Received: August 01, 2018

Revised: October 23, 2018

Published: December 14, 2018