

文章编号: 1006-9941(2010)01-0019-05

# 纳米固体酸的制备及 2,4,N-三硝基苯胺基乙酸的合成

奚立民, 张昕欣

(台州职业技术学院生物与化学工程系, 浙江 台州 318000)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备了新型的纳米固体超强酸催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ , 并用酸碱滴定、XRD、TEM 进行了表征。结果表明, 所研制的  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  催化剂为晶态纳米粒子, 分散性较好, 平均粒径为 27 nm。以纳米固体酸  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  为催化剂, 氯苯和氨基乙酸为原料直接合成了 2,4,N-三硝基苯胺基乙酸(TNAA), 收率为 71.6%。最宜工艺条件: 氯苯为 0.2 mol, 催化剂为 0.7 g, 氨基乙酸为 0.07 mol, 硝酸为 0.08 mol, 反应温度为 45 °C, 反应时间为 3 h。催化剂焙烧温度 600 °C, 催化剂重复使用 8 次仍保持较高活性。

**关键词:** 有机化学; 纳米固体超强酸; 2,4,N-三硝基苯胺基乙酸; 催化; 硝化

**中图分类号:** TJ55

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.006

## 1 引言

2,4,N-三硝基苯胺基乙酸铅(TNAA-Pb)是一种高能量、高钝感的含能弹道改良剂<sup>[1]</sup>, 姬月萍<sup>[2]</sup>等以 2,4-二硝基氯苯、氨基乙酸为原料, 经过缩合、硝化、成盐三步反应成功合成了 TNAA-Pb, 但工艺步骤多、总收率低(65%), 且设备腐蚀严重, 排放含酸废水污染环境。近年来, 作为芳烃选择性氯化<sup>[3]</sup>和硝化<sup>[4-5]</sup>的固体酸催化剂不断被开发, 与传统的混酸硝化工艺相比, 既可提高催化活性和选择性<sup>[6-7]</sup>, 又可消除污染, 并且该催化剂再生后能重复使用, 具有环保和经济双重意义<sup>[8-9]</sup>。

近年研发的基体粒度小, 比表面积大的  $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SO}_4^{2-}$  型纳米固体超强酸是极具应用前景的绿色催化剂<sup>[10-12]</sup>, 其结构已用 XRD、TEM、FTIR、BET、TEM、DSG/TG 和 in situ  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 等多种分析手段进行了表征<sup>[13-15]</sup>, 在利用该类催化剂强酸度和高活性来提高烷基化、异构化、酰化、缩合、聚合、氧化及其酯化等反应收率方面已有许多报道<sup>[16-17]</sup>。但是用作同步硝化氯苯和氨基乙酸直接合成 2,4,N-三硝基苯胺基乙酸(TNAA)的催化剂却未见报道。为此, 本研究采用溶胶-凝胶法制备了纳米固体酸  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ , 固体酸结构用 XRD、TEM 进行了表征。同时以制得的

纳米固体酸  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  作催化剂, 氯苯和氨基乙酸为原料直接合成了 TNAA-Pb 的前驱体 TNAA, 并考察了  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  在合成 TNAA 中的催化性能。

## 2 合成实验

### 2.1 仪器与试剂

SP-6800A 型气相色谱仪(FID 检测器、OV-17 不锈钢色谱柱); SX2 型马弗炉; DZF-6050 型恒温真空干燥箱; 日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪,  $\text{Cu K}\alpha$   $\lambda = 0.154$  nm; 日本电子 TEM-2000EX 型透射电子显微镜; 北京分析仪器厂 ST-03 型比表面测定仪。

氯苯、氨基乙酸、正丁醇、硫酸、氨水、二氧化钛、乙二醇为 AR, 上海试剂公司。

### 2.2 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 和氧化物 $\text{TiO}_2$ 的合成

称取 20 g  $\text{TiO}_2$  与一定量的乙二醇混合, 调成均匀的糊状后, 边剧烈搅拌, 边慢慢滴入 10% 氨水溶液, 至溶液的 pH 为 9 左右后, 陈化 6 h, 制得  $\text{Ti}(\text{OH})_2$  水溶胶。然后把溶胶溶于 10 倍的正丁醇中进行共沸蒸馏, 蒸出胶体内的水分子。直至体系的温度升高到正丁醇的沸点 117 °C, 使胶内的水分被完全脱除, 继续在该温度下回流 15 h, 停止加热, 蒸干, 干燥后分成两部分, 一部分用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液按  $15 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  的比例浸渍 45 min, 过滤, 红外灯下烘干后研细, 与另一部分一起(分装)放入马弗炉焙烧 4 h, 制成固体超强酸  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  和氧化物  $\text{TiO}_2$ , 最后均放入干燥器中保存<sup>[18]</sup>。

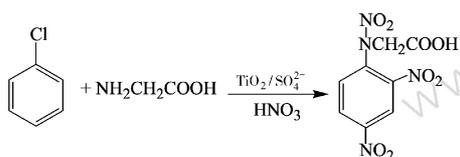
收稿日期: 2009-04-06; 修回日期: 2009-07-23

基金项目: 浙江省科技计划重大项目(2006C11026)

作者简介: 奚立民(1957-), 男, 教授, 主要从事有机催化的研究与教学。e-mail: xilm@tzvtc.com

## 2.3 TNAА 合成

在装有搅拌器、温度计、回流分水冷凝管和电加热套控温的 250 mL 三口烧瓶中,按一定比例加入氯苯、氨基乙酸、适量  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  及溶剂。加热回流分水,边搅拌边慢慢滴加发烟硝酸,滴加完毕,保温一定时间待反应结束,凑热过滤分离出催化剂固体。然后将滤液倒入水中并于 20 °C 下维持 25 min,冷却,用分液漏斗分离,上层水溶液主要为未反应的硝酸、氨基乙酸,下层油状物主要为产物及少量的副产物。将下层油状物用乙腈两次重结晶,干燥后得产物 TNAА。反应式如下:



## 3 分析表征

### 3.1 酸强度测定

催化剂酸强度用 Hammett 指示剂 2,4-二硝基甲苯 ( $\text{H}_0 = -13.75$ )、2,4-二硝基氟苯 ( $\text{H}_0 = -14.52$ ) 的变色反应测定,测试结果表明:该催化剂能使 2,4-二硝基甲苯指示剂显著变色,使 2,4-二硝基氟苯稍有变色,所以,该催化剂的酸强度  $\text{H}_0 < -13.75$ ,属于固体超强酸。

### 3.2 X 衍射分析

对所制得的纳米固体超强酸  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  和纳米  $\text{TiO}_2$  样品进行 X 衍射分析,结果如图 1 所示。

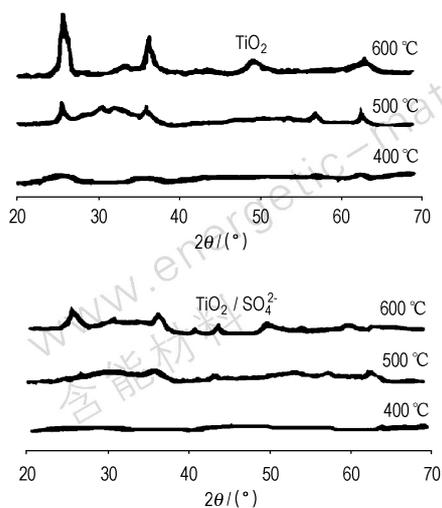


图 1  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  的 X 衍射图谱

Fig.1 XRD spectra of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

### 3.3 透射电镜分析

图 2 是纳米固体超强酸  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  和纳米  $\text{TiO}_2$  样品在透射电镜显微下的 TEM 照片。

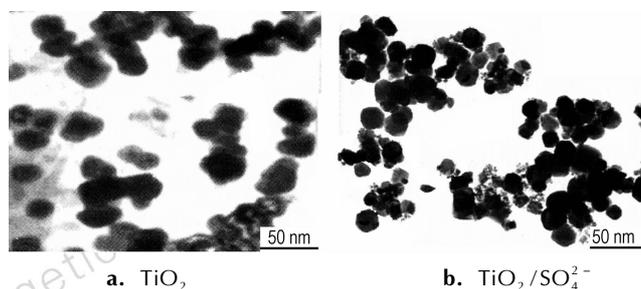


图 2  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  的透射电镜图

Fig.2 TEM of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

### 3.4 比表面积和粒径分析

固体超强酸  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  和纳米  $\text{TiO}_2$  样品的比表面积在比表面积-孔径分布仪上测定,200 °C 真空脱气预处理,采用  $\text{H}_2$  为载气、 $\text{N}_2$  为吸附质的双气路法,在液氮温度下,使用 BET 方法计算比表面积。由 BET 计算法和 TEM 统计法得到  $\text{TiO}_2$  的比表面积为  $76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均粒径为 36 nm, $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  的比表面积为  $139 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均粒径为 27 nm。

### 3.5 酸中心数测定

在不同温度下焙烧 4 h,通过 NaOH 滴定测定催化剂样品  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  的酸中心数<sup>[19]</sup>,结果列于表 1。

表 1 不同焙烧温度下  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  催化剂样品的酸中心数

Table 1 Numbers of acid sites of  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  samples under different calcination temperatures

calcination temperature /°C	400	450	500	550	600	650	700	750
number of acid sites /mmol · g <sup>-1</sup>	1.671	2.248	2.924	3.452	3.810	3.540	2.802	2.003

### 3.6 产物检验

产物以 TNAА 作内标物用 SP-6800A 气相色谱仪 (FID 检测器、OV-17 不锈钢色谱柱) 分析。根据分析结果计算 TNAА 的收率。合成的 TNAА 为淡黄色固体, m. p. 为 160 °C, 与文献[2]中 161 °C 基本相符; 用 Nicolet 5MX 型傅里叶红外光谱仪 (KBr 压片) 对产物 TNAА 进行了红外光谱分析,具有下列主要吸收峰 ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3200 ~ 2600 (宽峰) ( $\nu_{\text{OH}}$ ); 3106, 3040 ( $\nu_{=\text{C}-\text{H}}$ ); 637 ( $\nu_{\text{as N}-\text{NO}_2}$ ); 1281 ( $\nu_{\text{s N}-\text{NO}_2}$ ); 1552

( $\nu_{\text{as C-NO}_2}$ ); 1351 ( $\nu_{\text{s C-NO}_2}$ ); 1713 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 2925 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ); 853 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ); 1468 ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ); 1325 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 836, 748 ( $\gamma_{\text{=C-H}}$ ) (苯环 1,2,4 三取代)。元素分析 (%),  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_4$  实验值(计算值): C 33.63(33.58), H 2.09(2.11), N 19.55(19.58)。

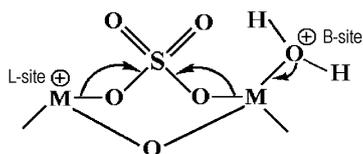
### 3.7 副产物分析

以未经重结晶,干燥的油状物为试样,采用气相色谱法对试液中副产物成分进行检测,测得试液中含 2,4-二硝基氯苯  $7.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 含 2,4,6, N-四硝基苯胺基乙酸  $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其它副产物未检出。

## 4 结果与讨论

### 4.1 催化活性与酸结构

于世涛<sup>[20]</sup>等通过 X 射线光电子能谱和红外光谱对  $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SO}_4^{2-}$  型固体酸进行研究,发现 Zr、Ti、Sn、Fe 等氧化物  $\text{M}_x\text{O}_y$  表面的  $\text{SO}_4^{2-}$  与金属 M 形成如下结构的活性中心:



由于配位硫酸根离子的诱导作用,与  $\text{SO}_4^{2-}$  中氧结合的金属离子的静电场增大,因而产生 Lewis 酸位和 Bronsted 酸位。依靠水分子的吸附和解吸作用, L 酸位和 B 酸位之间可发生相互转换。

在  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  完成催化硝化反应后,进行加水处理,并在 600 °C 下焙烧 4 h,发现催化活性增加。结合酸碱滴定分析可以判断:  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  催化活性主要决定于催化剂表面的质子酸中心数。

### 4.2 催化剂的结构

从图 1 可见,经 400 °C 以下焙烧的  $\text{TiO}_2$  为无定形状态,500 °C 时出现锐钛型  $\text{TiO}_2$  晶相,焙烧温度继续升高,晶化过程逐渐趋于完善;浸渍  $\text{H}_2\text{SO}_4$  后,  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  的晶化进一步推迟,经 500 °C 焙烧的  $\text{TiO}_2$  晶相开始出现,但不明显,仍以无定形状态为主,说明  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在不仅抑制  $\text{TiO}_2$  晶粒的生长,使粒度更加细化,比表面积大幅度增大,而且还对晶化过程有一定的导向作用。当温度升至 600 °C 时  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  的晶化开始明显,该温度下的  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  酸强度最强。

由图 2 统计的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  的平均粒径,分别为 36 nm 和 27 nm,均属于纳米材料,但  $\text{SO}_4^{2-}$  的

引入使颗粒更加细化,在透射电镜实验中得到了进一步的证实。图 2 还可看出  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  颗粒的二次团聚性要比  $\text{TiO}_2$  颗粒小,分散性也更好,因此  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  颗粒的比表面积要比  $\text{TiO}_2$  颗粒的比表面积大得多,这与  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  的比表面积分别为 76、139  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的测定结果相一致。

### 4.3 催化剂的性能

#### 4.3.1 工艺条件对催化性能的影响

首先固定氯苯用量为 0.2 mol,选用  $L_{16}(4^5)$  正交表进行试验,考察氨基乙酸用量、硝酸用量、催化剂用量、反应温度、反应时间 5 个因素对 TNAA 收率的影响,然后从催化性能、生产能力、原料成本、能源利用等方面考虑各个因素对产物收率的综合影响,并通过进一步单因素实验,得到最宜的工艺条件:当固定氯苯用量为 0.2 mol,催化剂为 0.7 g,氨基乙酸为 0.07 mol,硝酸为 0.08 mol,在 45 °C 下反应 3 h 时,  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  催化氯苯与氨基乙酸反应合成 TNAA 的收率达到 71.6%。

#### 4.3.2 催化剂再生对性能的影响

在最宜工艺条件下,经 600 °C 焙烧的催化剂第一次使用时, TNAA 的收率为 71.6%。然后将催化剂在 600 °C 重烧 4 h 再生后重复使用,产物收率随再生次数的变化情况见表 2。

表 2 催化剂再生次数对产物收率的影响

Table 2 Effect of regeneration frequency of catalyst on the yield of TNAA

regeneration times	0	1	2	3	4	5	6	7	8
yield/%	71.6	71.4	71.1	70.9	70.6	70.3	69.9	69.6	69.3

由表 2 可知,在第八次时收率为 69.3%,总下降率仅为 3.2%。可见,催化剂的重复使用性能较好。

#### 4.3.3 焙烧温度对催化剂性能的影响

在最宜工艺条件下,考察不同温度焙烧催化剂对硝化反应的影响,结果见图 3。

图 3 结果表明,焙烧温度对收率产生显著影响,这与  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  体系在焙烧温度升高过程中样品的活性酸中心变化有关。可能是由于高温焙烧有利于纳米催化剂中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与金属离子发生相互作用产生酸中心;另外当焙烧温度过高时,导致活性组分烧结,酸中心数降低。因此,在 600 °C 焙烧 4 h 的催化剂活性最好,过高或过低都不利于催化剂表面活性结构的形成。

本催化剂的合适焙烧温度是 600 °C, 该结论与表 2 测得的不同焙烧温度下催化剂样品的酸中心数的结果完全一致。

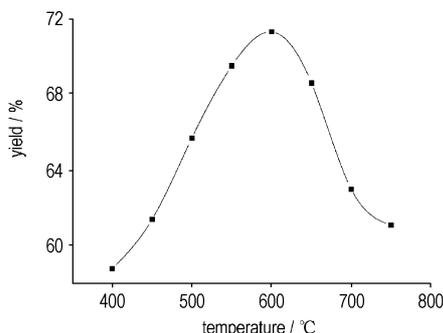


图 3 焙烧温度对催化性能的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature on the performance of the catalyst

## 5 结论

采用溶胶-凝胶法制得的固体酸为不完整的晶态纳米粒子, 平均粒径为 27 nm, 分散性好, 具有较高的比表面积和固体超强酸的性质, 可作为合成 TNAA 的良好催化剂, 催化剂在 600 °C 下焙烧 4 h, 重复使用 8 次仍保持较高活性。通过试验得到在  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  催化下合成 TNAA 的最佳工艺条件, 在最佳工艺条件下 TNAA 的收率可达到 71.6%, 而且副反应少。制得的 TNAA 中加入硝酸铅, 即可得到高钝感的含能弹道改良剂 TNAA-Pb。

### 参考文献:

- [1] Soman R R, Mukundan T, Bhat V K, et al. Lead salt of 2,4, N-trinitroanilinoacetic acid: An energetic ballistc modifier for double base propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, (18): 163-175.
- [2] 姬月萍, 兰英, 李普瑞, 等. 2,4, N-三硝基苯胺基醋酸铅的合成[J]. *含能材料*, 2004(增刊): 63-65.  
JI Yue-ping, LAN Ying, LI Pu-rui, et al. The synthesis of 2,4, N-trinitroanilinoacetic acid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 63-65.
- [3] Singh A P, Kumar S B, Paul A, et al. Selective para-chlorination of toluene using zeolite catalysts[J]. *J Catal*, 1994, 147: 360-363.
- [4] 程广斌, 侍春明, 彭新化, 等. 钼磷酸催化下甲苯的选择性硝化[J]. *含能材料*, 2004, 12(2): 110-112.  
CHENG Guang-bin, SHI Chun-ming, PENG Xin-hua, et al. Selective nitration of toluene with nitric acid in the presence of phosphomolybdic acid catalysts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 110-112.
- [5] Germain A, Akouz T, Figueras F. Vapour-phase aromatic nitration with dinitrogen tetroxide over solid acids[J]. *J Catal*, 1994, 147: 163-170.
- [6] Long R Q, Yang R T. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over  $\text{Fe}^{3+}$ -pillared clay catalysts[J]. *J Catal*, 1999, 186: 254-268.
- [7] Corndis A, Delaude L, Gerstmans A, et al. A procedure for quantitative nitration of aromatic hydrocarbons in the laboratory[J]. *Tetrahedron Lett*, 1988, 29(46): 5909-5912.
- [8] Nivedita S Chaubal, Manohar R Sawant. Synergistic role of aluminium in stabilization of mixed metals oxide catalyst for the nitration of aromatic compounds[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7: 443-449.
- [9] Romannikov V N, Lone K G. The peculiarities of the ethylation of toluene and benzene on modified Beta zeolites [J]. *J Catal*, 1994, 146: 211-217.
- [10] Sohn J R, Seo D H. Preparation of new solid superacid catalyst, zirconium sulfate supported on  $\gamma$ -alumina and activity for acid catalysis[J]. *Catalysis Today*, 2003, 87(4): 219-226.
- [11] Yang H, Lu R, Zhao J Z, et al. Sulfated binary oxide solid superacids [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80: 68-72.
- [12] Yadav G D, Thathagar M B. Esterification of maleic acid with ethanol over cation exchange resincatalysts [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 52: 99-110.
- [13] 樊国栋, 沈茂, 张昭, 等. 纳米固体超强酸  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  催化剂的结构与性能表征[J]. *中国稀土学报*, 2008, 26(5): 525-529.  
FAN Guo-dong, SHEN Mao, ZHANG Zhao, et al. Characterization and activity  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  solid superacid catalyt[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008, 26(5): 525-529.
- [14] 张明俊, 沈俊, 田从学, 等. 介孔  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸的制备与表征[J]. *功能材料*, 2006, 37(12): 1955-1958.  
ZHANG Ming-jun, SHEN Jun, TIAN Cong-xue, et al. Preparation and characterization of mesoporous solid superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  [J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(12): 1955-1958.
- [15] 马卓娜, 胡军成, 范康年, 等. 表征固体超强酸的新方法: 正丁烷异构化反应的原位  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 谱[J]. *化学学报*, 2003, 61(9): 1352-1356.  
MA Zhuo-na, HU Jun-cheng, FAN Kang-nian. A new method for characterization of solid superacidity: In situ  $^{13}\text{C}$  MAS NMR study of butane isomerization on catalysts[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(9): 1352-1356.
- [16] 熊国宣, 范丛斌, 许文苑, 等. 纳米固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_3$  的催化性能[J]. *化工学报*, 2005, 56(5): 875-878.  
XIONG Guo-xuan, FAN Cong-bin, XU Wen-yuan, et al. Catalytic performance of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_3$  nanosolid superacid[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2005, 56(5): 875-878.
- [17] 战瑞瑞, 奚洪民, 张荣昌, 等. 纳米固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  的研究[J]. *分子科学学报*, 2004, 20(1): 16-22.  
ZHAN Rui-rui, XI Hong-min, ZHANG Rong-chang, et al. Studies on  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  nanosolid superacid systems [J]. *Journal of Molecular Science*, 2004, 20(1): 16-22.
- [18] 林德娟, 沈水发, 潘海波, 等. 纳米复合固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的制备和表征[J]. *无机化学学报*, 2000, 16(5): 757-762.  
LIN De-juan, SHEN Shui-fa, PAN Hai-bo, et al. Preparation and characterization of nano solid superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, 16(5): 757-762.
- [19] Clark J H, Elings S, Wilson K. Catalysis for green chemistry: Ultra-high loaded mesoporous solid acids [J]. *Surface Chemistry and Catalysis*, 2000, 3(6): 399-404.
- [20] YU Shi-tao, SONG Zhan-qian. The development of solid superacids [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2000, 8(4): 60-64.

## Preparation of Nanosolid Superacid and Synthesis of 2,4,N-Trinitroanilinoacetic Acid Directly

XI Li-min, ZHANG Xin-xin

(Department of Biological and Chemical Engineering, Taizhou Technical College, Taizhou 318000, China)

**Abstract:** The new nanosolid superacid catalyst  $TiO_2/SO_4^{2-}$  was prepared by sol-gel method, and samples were characterized by acid base titration, XRD and TEM. Results show that the superfine solid  $TiO_2/SO_4^{2-}$  is nanocrystal with good dispersibility and its average size is 27 nm. With the catalyst  $TiO_2/SO_4^{2-}$ , 2,4,N-trinitroanilinoacetic acid (TNAA) was synthesized from chlorobenzene and glycine with yield of 71.6%. The optimum conditions are 0.2 mol chlorobenzene, and 0.7 g catalyst, and 0.07 mol glycine, and 0.08 mol nitric acid, and reaction time of 3 hours, and reaction temperature of 45 °C. When calcined at 600 °C, the activity of regeneration catalyst is restored mostly after regenerated eight times.

**Key words:** organic chemistry; nanosolid superacid; 2,4,N-trinitroanilinoacetic acid; catalysis; nitration

**CLC number:** Tj55

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.006



欢迎  
订阅

含能材料

ISSN 1006-9941  
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。该期刊由中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是武器工业类中文核心期刊、中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、中国学术期刊<光盘版>源刊、《中国知网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《美国化学文摘(CA)》、《俄罗斯文摘杂志(AJ)》、《美国剑桥科学文摘(CSA)》、《Elsevier SCOPUS》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,每双月末出版,已向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2010本刊单价20元,全年订价120元。凡未赶上邮局订阅者,可向编辑部邮购。2010年(第18卷)第1~6期,邮购价140元/年;另有少量过刊合订本供应。

通讯地址:四川省绵阳市919信箱310分箱,621900

电话:0816-2485362 传真:0816-2495856 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn

www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料

欢迎订阅、赐稿及刊登广告!