

А.И. Краснов, А.Р. Латыпова, О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Е.В. Ефремов, Д.В. Филиппов

Александр Иванович Краснов, Адель Ришатовна Латыпова, Ольга Валентиновна Лефедова (✉), Николай Юрьевич Шаронов, Евгений Викторович Ефремов, Дмитрий Вячеславович Филиппов
Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, проспект Шереметевский, 10, Иваново, 153000, Российская Федерация
E-mail: physchem@isuct.ru (✉), arl@isuct.ru

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НИТРОБЕНЗОЛА, 4-НИТРОТОЛУОЛА, 4-НИТРОАНИЛИНА И 2-ХЛОР-4-НИТРОАНИЛИНА НА НАНЕСЕННОМ ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Проведено исследование кинетики жидкофазной гидрогенизации нитробензола, 4-нитротолуола, 4-нитроанилина и 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенном палладиевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола различного состава. Обсуждено влияние заместителя на значение общего количества водорода, поглощенного в ходе реакции, и кинетику гидрогенизации замещенных нитробензолов.

Ключевые слова: нитробензол, 4-нитротолуол, 4-нитроанилин, 2-хлор-4-нитроанилин, водород, нанесенный палладиевый катализатор, адсорбция, водный раствор 2-пропанола, уксусная кислота, гидроксид натрия, скорость реакции, константа Гаммета

A.I. Krasnov, A.R. Latypova, O.V. Lefedova, N.Yu. Sharonov, E.V. Efremov, D.V. Filippov

Alexander A. Krasnov, Adele R. Latypova, Olga V. Lefyodova (✉), Nikolai Yu. Sharonov, Evgeniy V. Efremov, Dmitriy V. Filippov
Department of Physical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: physchem@isuct.ru (✉), arl@isuct.ru

KINETICS OF HYDROGENATION OF NITROBENZENE, 4-NITROTOLUENE, 4-NITROANILINE AND 2-CHLORO-4-NITROANILINE ON SUPPORTED PALLADIUM CATALYST

A study of the kinetics of liquid phase hydrogenation of nitrobenzene, 4-nitrotoluene, 4-nitroaniline and 2-chloro-4-nitroaniline on supported palladium catalyst in aqueous solutions of 2-propanol of different composition was carried out. The influence of the substituent on the value of the total amount of hydrogen absorbed during the reaction and the kinetics of the hydrogenation of substituted nitrobenzenes was discussed. It was found out that the reaction selectivity to 2-chloro-1,4-phenylenediamine decreases due to by-reaction dehalogenation. The degree of dehalogenation depends on the composition of solvent and may be approximately estimated by the values of the absorbed hydrogen volume during the reaction. Also, the presence of the donor-acceptor substituents is capable of exerting influence on the reaction rate of hydrogenation of the nitro compound.

Key words: nitrobenzene, 4-nitrotoluene (NT), 4-nitroaniline (NA), 2-chloro-4-nitroaniline (CNA), 2-chloro-4-phenylenediamine (CPhDA), hydrogen, supported palladium catalyst, adsorption, aqueous solution of 2-propanol, acetic acid, sodium hydroxide, reaction rate, Hammett constant

ВВЕДЕНИЕ

Продукты гидрогенизации замещенных нитробензолов находят широкое применение в синтезе стабилизаторов, органических красителей, добавок к полимерам, синтетическим волокнам, каучукам и пр. [1]. Как отмечается в ряде работ [2, 3] для достижения высоких степеней конверсии исходных соединений и желаемой селективности по отношению к промежуточным продуктам гидрогенизации необходим обоснованный выбор каталитической системы. Свойства последней определяются как природой гетерогенного катализатора, так и составом растворителя.

Цель работы – оценка влияния состава растворителя на кинетику гидрогенизации нитробензола (НБ) и его замещенных: 4-нитротолуола (4НТ), 4-нитроанилина (НА), 2-хлор-4-нитроанилина (ХНА) в водных растворах 2-пропанола различного состава на нанесенном палладиевом катализаторе.

Согласно данным анализа рК-спектров [4], для поверхности нанесенных палладиевых катализаторов, в отличие от скелетного никеля, более характерно наличие прочносвязанных атомарных форм адсорбированного водорода. Последние предпочтительны не только для восстановления нитрогруппы, но и активны в реакциях дегалогенирования [5-7]. В связи с этим закономерности, наблюдаемые при гидрогенизации нитробензола и его замещенных на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах, могут существенно отличаться. Данный вопрос в литературе практически не обсуждается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе эксперимента была изучена кинетика гидрогенизации НБ, НТ, НА и ХНА на нанесенном палладиевом катализаторе с содержанием металла – 10 масс.% в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава (0,68 м.д.) и данном растворителе с добавками уксусной кислоты или гидроксида натрия.

Нанесенный палладиевый катализатор готовили методом пропитки, в качестве носителя использовали активный уголь марки АД.

Изучение кинетики гидрогенизации проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода и температуре 299 ± 1 К. Условия проведения эксперимента исключали влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Отсутствие диффузионного торможения по восстановителю обеспечивалось также выбором оптимального соотношения количеств "нитросоединение : катализатор", которое

выбирали в соответствии с рекомендациями, обсуждаемыми в работах [2, 8].

В качестве функции отклика использовали количество водорода, поглощенного из газовой фазы. Статистический анализ полученных результатов показал, что погрешности в определении величин скоростей не превышали 10%.

Концентрации ХНА и 1,4-фенилендиамина (ФДА) контролировали спектрофотометрическим методом. Использовали сканирующий спектрофотометр марки «LEKI SS 2110 UY». Чувствительность метода на анализируемые соединения была не ниже 10^{-2} ммоль.

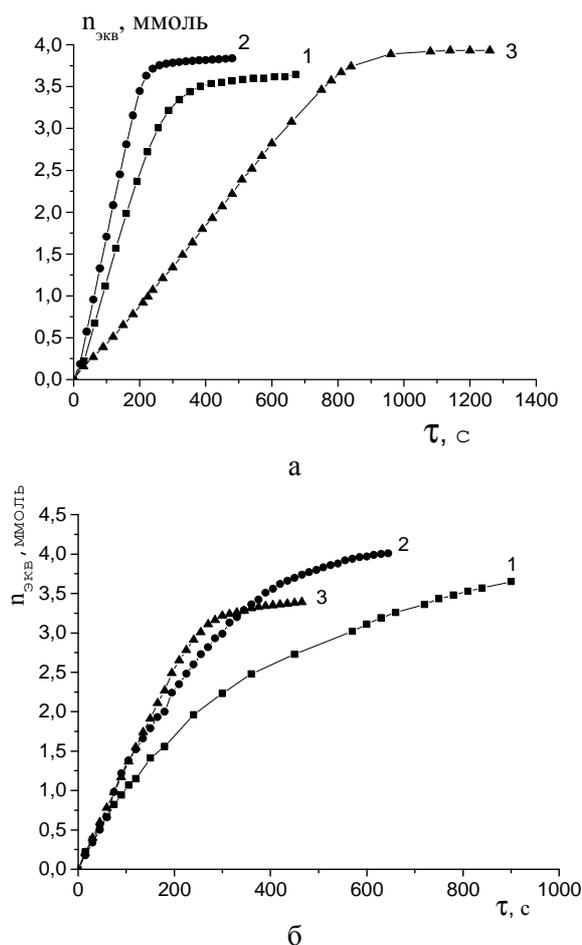


Рис. 1. Кривые поглощения водорода в реакции гидрогенизации: а) НТ на 10% Pd/C в водных растворах 2-пропанола (0,68 м.д.), $T = 298$ К, $0,47 \pm 0,15$ г НТ, $0,3 \pm 0,03$ г катализатора, 1 – $0,01$ M CH_3COOH ; 2 – без добавок; 3 – $0,01$ M NaOH, б) ХНА на 10% Pd/C в водных растворах 2-пропанола (0,68 м.д.), $T = 298$ К, $0,52 \pm 0,03$ г ХНА, $0,5 \pm 0,03$ г катализатора 1 – $0,01$ M CH_3COOH ; 2 – без добавок; 3 – $0,01$ M NaOH
Fig. 1. Hydrogen absorption curves at the hydrogenation of 4-nitrotoluene (a) and CAN (б) on 10% Pd/C in aqueous solutions of 2-propanol (0.68m.d.). $T = 298$ K, 0.47 ± 0.15 g. NT, 0.3 ± 0.03 g of catalyst. Legend: 1 – 0.01 M CH_3COOH ; 2 – no additives; 3 – 0.01 M NaOH

На рис. 1 приведены примеры кривых поглощения водорода при гидрогенизации исследуе-

Наблюдаемые скорости поглощения водорода и количество поглощенного в реакции водорода при гидрогенизации НБ, НТ, НА в водных растворах 2-пропанола различного состава на нанесенном палладиевом катализаторе

Table. Observed hydrogen absorption rates and the amount of absorbed hydrogen at the hydrogenation reaction of NB, NT, NA in aqueous solutions of 2-propanol of different composition on supported palladium catalyst

Растворитель	pH	$r^0(\text{H}_2) 10^5$, моль/(с·кг)	σ
Нитробензол			
2-пропанол-вода	8,1	$5,8 \pm 0,5$	0,00
2-пропанол-вода-0,01 NaOH	13,8	$4,0 \pm 0,3$	
2-пропанол-вода-0,01 CH_3COOH	4,8	$5,6 \pm 0,3$	
4-Нитротолуол			
2-пропанол-вода	8,1	$5,5 \pm 0,5$	-0,17
2-пропанол-вода-0,01 NaOH	13,8	$1,5 \pm 0,1$	
2-пропанол-вода-0,01 CH_3COOH	4,8	$3,9 \pm 0,3$	
4-нитроанилин			
2-пропанол-вода	8,1	$4,9 \pm 0,4$	-0,66
2-пропанол-вода-0,01 NaOH	13,8	$4,8 \pm 0,4$	
2-пропанол-вода-0,01 CH_3COOH	4,8	$3,7 \pm 0,3$	
2-хлор-4-нитроанилин			
2-пропанол-вода	8,1	$4,2 \pm 0,4$	-
2-пропанол-вода-0,01 NaOH	13,8	$3,8 \pm 0,3$	
2-пропанол-вода-0,01 CH_3COOH	4,8	$3,1 \pm 0,2$	

мых соединений в водных растворах 2-пропанола различного состава. На основании полученных данных были рассчитаны наблюдаемые скорости поглощения водорода, а также сопоставлены значения общего количества поглощенного в реакции водорода со стехиометрически необходимым. Расхождение данных величин может указывать на участие водорода в других процессах, в частности, в реакции дегалогенирования или в восстановлении окисленной поверхности катализатора при гидрировании нитробензолов и его производных [4, 5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные зависимости "количество поглощенного водорода от времени реакции", полученные при гидрогенизации НБ, НТ, НА в водных растворах 2-пропанола на нанесенном палладиевом катализаторе, отвечают нулевому порядку по водороду. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости "количество поглощенного водорода от времени реакции", полученные при гидрогенизации НТ (рис. 1а) и ХНА (рис. 1б). Наибольшие скорости поглощения водорода при восстановлении НБ, НТ и НА соответствуют водному раствору 2-пропанола без добавок ($x_2 = 0,68$ м.д.). При введении добавок в растворитель, в частности, гидроксида натрия или уксусной кислоты, наблюдаемая скорость поглощения водорода при восстановлении НБ снижалась, соответственно, в 1,5 раза и в 1,2 раза. При достижении 100% конверсии НБ водород прекращал поглощаться из газовой фазы, что свидетельствует об отсутствии протекания каких-либо побочных процессов, протекающих с участием водорода (таблица). При гидрогенизации НТ и НА с учетом погрешности определения количество поглощенного в реакции водорода во всех растворителях также отвечало стехиометрии (таблица).

В присутствии уксусной кислоты при гидрогенизации НТ, аналогично как и для НБ, наблюдаемые скорости реакции были выше, чем для растворителя с добавкой гидроксида натрия. Напротив, при гидрогенизации НА введение уксусной кислоты в растворитель приводило к снижению наблюдаемой скорости реакции по сравнению с растворителем, содержащим гидроксид натрия, примерно в 1,2 раза (таблица).

Следует отметить, что изменение скоростей в ряду:



для нейтрального растворителя и водного раствора с добавкой уксусной кислоты отражает индуктивный эффект заместителя и соответствует изменению констант Гаммета $-\sigma$: НБ (0,00) > НТ (-0,17) > НА (-0,66).

Очевидным объяснением может быть влияние введенного заместителя в молекулу НБ на адсорбцию гидрируемого соединения. Известно [3], что адсорбция нитрогруппы на поверхности переходных металлов протекает по донорно-акцепторному механизму вследствие передачи электронов с ВЗМО металла-катализатора на НСМО связи «N-O». Можно полагать, что введение в НБ электронодонорных заместителей $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$ должно приводить к увеличению электронной плотности на атоме азота и, как следствие, к снижению величины адсорбции.

Данное положение хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [2, 8] при гидрогенизации НБ и НА на скелетном никеле в тех же составах растворителя. При гидрогенизации убыль НБ и НА для нейтрального растворителя составляет, соответственно, 0,3 и 0,1 ммоль, в растворителе с добавкой кислоты – 0,1 ммоль и 0,05 ммоль, а для растворителя с добавкой гидроксида натрия эта последовательность нарушается – для НБ – 0,3 ммоль, для НА – 0,4 ммоль. Исходя из материального баланса, основанного на результатах, приведенных на рис. 2, свидетельствует о том, что величина адсорбции ХНА не

может превышать 1,1 ммоль на грамм катализатора, то есть данная величина имеет тот же порядок, что и в случае скелетного никеля.

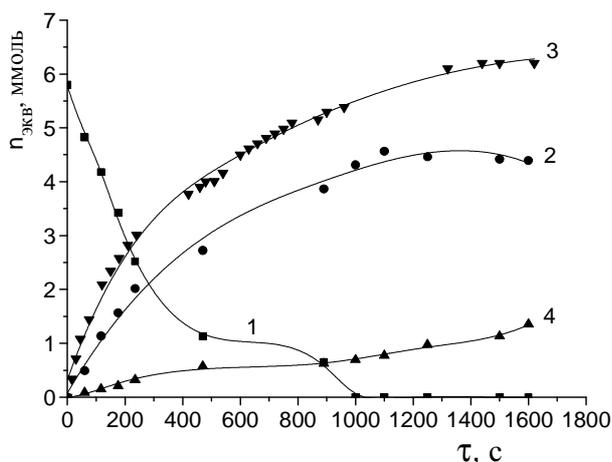


Рис. 2. Концентрационные кривые гидрирования 2-ХНА на 10% Pd/C в водном растворе 2-пропанола (0,68 м.д.). T=298 K, $1 \pm 0,03$ г ХНА, $1 \pm 0,03$ г 10% Pd/C. Обозначения: 1 – ХНА; 2 – ХФДА; 3 – ФДА; 4 – H₂

Fig. 2. Concentration curves of CNA hydrogenation on 10% Pd/C in aqueous solutions of 2-propanol (0.68m.d.). T = 298K, $1 \text{ g} \pm 0.03$ CNA 1 ± 0.03 g. of 10% Pd/C. Legend: 1 – CNA; 2 – CFDA; 3 – FDA; 4 – H₂

Сохранение тенденции к увеличению скоростей поглощения водорода при увеличении адсорбции органического соединения свидетельствует об отсутствии диффузионного торможения по восстановителю, что обеспечивалось, как отмечалось выше, выбором оптимального соотношения количеств "нитросоединение : катализатор".

Анализ зависимостей "количество поглощенного водорода от времени реакции", полученных при гидрогенизации ХНА в водных растворах 2-пропанола указанных выше составов на нанесенном палладиевом катализаторе, не отвечал нулевому порядку по водороду (рис. 1б). Линеаризация данной зависимости в различных координатах показала, что порядок по водороду близок к первому. Одной из причин изменения порядка реакции при переходе от НБ к ХНА может быть изменение соотношения вкладов скоростей отдельных стадий в общую скорость реакции. Известно, что помимо восстановления нитрогруппы в случае ХНА, водород расходуется дополнительно на восстановление связи «хлор - углерод» [4], и восстановление нитрогруппы может протекать одновременно с реакцией дегалогенирования.

Сравнение количеств водорода, поглощенного при гидрогенизации НБ, НТ и НА в водных растворах 2-пропанола различного состава, со стехиометрически необходимым для восстановле-

ния нитрогруппы до амина, свидетельствует о их хорошем согласовании, расхождение данных величин не превышает 3%. Напротив, при гидрогенизации ХНА по сравнению с НА это расхождение может быть весьма заметным. Так, при гидрогенизации ХНА в нейтральном растворителе перепоглощение водорода составляет 21,9 см³, что отвечает 0,98 ммоль (33%) образующегося ФДА. Степени дегалогенирования при гидрогенизации ХНА на нанесенном палладиевом катализаторе, рассчитанные по количеству перепоглощенного водорода, в присутствии гидроксида натрия или уксусной кислоты позволяют прогнозировать значения, соответственно, равные 21,6 и 9,6%. Данные оценки не соответствуют изменению степени дегалогенирования при гидрогенизации ХНА и 2-хлоранилина на скелетном никеле в зависимости от состава растворителя [2, 6].

Таким образом, анализ влияния заместителей – электроноакцепторного хлора, электронодонорных – метильной (НТ) и аминогруппы (НА) на кинетику гидрогенизации замещенных нитробензолов отражает сложную связь между очевидными изменениями в скорости реакции, наличием заместителя в исходном соединении и составом растворителя.

Вероятно, следует учитывать, что скорость процесса может зависеть не только от адсорбции исходного вещества, но и от скорости десорбции продукта реакции, имеющего в своем составе электронодонорный или электроноакцепторный заместитель. При медленной десорбции продукта поверхность катализатора может быть заблокирована последним, что будет сопровождаться низкими значениями адсорбции водорода и, соответственно, низкими скоростями его поглощения. В определенной степени это может относиться к ХНА и продуктам его гидрогенизации. Известно, что хлорид-ион может удерживаться в массе катализатора и приводить, например, при использовании скелетного никелевого катализатора, к образованию дихлорида никеля [6].

Прослеживаются определенные аналогии в поведении скелетного никеля и нанесенного палладиевого катализатора при гидрогенизации ХНА в водных растворах различного состава, однако стадийность превращения и соотношение скоростей отдельных стадий может быть различным для данных типов катализаторов, что отражается, в первую очередь, на изменении степени дегалогенирования в зависимости от состава растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чоркендорф И., Наймантсведрайт Р.** Современный катализ и химическая кинетика. ИД.: Интеллект. Долгопрудный. 2010. 504 с.
2. **Нгуен Тхи Тху Ха, Лefeldова О.В., Меркин А.А.** // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 590-594.
3. **Elaine A. Gelder.** The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts: PhD Thesis. The University of Glasgow. 2005. 311 с.
4. **Ефремов Е.В., Филиппов Д.В.** // Физ.химия поверх. и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 287–290.
5. **Меркин А.А., Комаров А.А., Лefeldова О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 3-19.
6. **Лопаткин, Е.В., Комаров А.А., Лefeldова О.В., Немцева М.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 118-121.
7. **Клопман Г.** Реакционная способность и пути химических реакций. М.: Мир. 1977. 227 с.
8. **Нгуен Тхи Тху Ха, Меркин А.А., Латыпова А.Р., Лefeldова О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 55-58.

REFERENCES

1. **Chorkendorf I., Naiymantsvedraite R.** Modern catalysis and chemical kinetics. ID.: Intellect. Dolgoproudnoi. 2010. 504 p.
2. **Nguen Thi Thu Ha, Lefedova O.V., Merkin A.A.** // Zhurn. Fizich. Khim. 2013. V. 87. N 4. P. 590-594 (in Russian).
3. **Elaine A. Gelder.** The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts: PhD Thesis. The University of Glasgow. 2005. 311 с.
4. **Efremov E.V., Filippov D.V.** // Fizich. Khim. Poverkh. Zashchita Materialov. 2014. V. 50. N 3. P. 287–290 (in Russian).
5. **Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 3-19 (in Russian).
6. **Lopatkin E.V., Komarov A.A., Lefedova O.V., Nemceva M.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 118-121 (in Russian).
7. **Klopman G.** Reactivity and ways of chemical reactions. M.: Mir. 1977. 227 p. (in Russian).
8. **Nguen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Latipova A.R., Lefedova O.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 55-58 (in Russian).

Поступила в редакцию 18.02.2016

Принята к печати 30.03.2016